

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дагестанский государственный университет»

На правах рукописи



Магомедова Асият Германовна

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТО-ФЕНТОН-ПОДОБНОГО
ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ РОДАМИНА Б

1.4.15. Химия твердого тела
1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
кандидат химических наук,
доцент Исаев Абдулгалим Будаевич
Научный консультант
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник,
Оруджев Фарид Фахреддинович

Махачкала – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ.....	11
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Современные окислительные процессы	11
1.2 Окисление с использованием реактива Фентона	14
1.3 Окисление красителей с использованием системы фото-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{УФ-свет}$).....	19
1.4 Окисление красителей с использованием системы электро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{электролиз}$).....	23
1.5 Окисление красителей с использованием системы фото-электро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{электролиз} + \text{УФ-свет}$).....	26
1.6 Окисление красителей с использованием системы соно-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{ультразвук}$).....	29
1.7 Окисление красителей с использованием Фентон-подобных гетерогенных систем ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{железосодержащие твердые катализаторы}$)	30
1.8 Окисление красителей с использованием Фентон-подобных гетерогенных систем на основе оксидов железа	33
1.9 Выводы из литературного обзора	33
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	36
2.1 Оборудование, материалы, реактивы.....	36
Средства измерений	36
2.2 Методика синтеза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37
2.3 Методика синтеза $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37
2.4 Методика синтеза Fe_3O_4	38
2.5 Характеристика образцов оксидов металлов (методики исследований)	38
2.6 Методика окисления красителя при фото-Фентон-подобном процессе	41
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	44
3.1 Синтез $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исследование его активности в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.....	44
3.2 Синтез $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б	60

3.3 Синтез Fe_3O_4 и исследование его активности в фотостимулированном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б	77
3.4 Сравнительный анализ каталитической активности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в процессе деструкции Родамина Б	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
Список литературы:	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Вода является одним из дефицитных ресурсов, фундаментальной основой устойчивого развития. Демографический рост и промышленное развитие общества требует все больше и больше питьевых и промышленных вод. Использование водных ресурсов приводит к образованию сточных вод, которые необходимо очищать перед возвращением в окружающую среду [1].

Одним из видов промышленной деятельности, где образуются сточные воды, является текстильная промышленность. При производстве текстиля используется множество процессов, производящих сточные воды. Стоки, образующиеся в результате этих процессов, сильно различаются по составу [2]. Однако, главной проблемой текстильной промышленности является огромное потребление воды, которая переходит в сильно загрязненные сточные воды [3]. Жидкофазные процессы, используемые в красильном производстве, являются главными потребителями воды. В настоящее время наиболее рациональным решением проблемы излишнего расхода воды является использование закрытого водооборотного цикла внутри производства [4], что целесообразно как с экономической, так и с экологической точек зрения [5].

Среди основных компонентов сточных вод текстильной промышленности можно выделить органические красители [3]. Сточные воды текстильных фабрик содержат смесь красителей, ионов металлов и других загрязнителей. Синтетические красители можно легко получать, они обладают широкой гаммой цветов и характеризуются высокой своей стойкостью, что делает их более широко используемыми, чем природные красители. Сточные воды с красителями имеют повышенную цветность, рН, высокие значения химически потребляемого кислорода (ХПК), биохимически потребляемого кислорода (БПК) и температуры, а также содержат взвешенные твердые частицы [3].

Несмотря на все более жесткие нормативные требования, в настоящее время нет экономически привлекательных технологий для удаления цветности.

Существующие технологии, такие как мембранная фильтрация или адсорбция активированным углем, дороги и коммерчески непривлекательны.

Из-за сложности и изменчивости состава сточных вод при производстве текстиля необходимо внедрять сложные системы очистки. На практике для удаления красителей и других сопутствующих компонентов используют методы раздельного сбора потоков производственных циклов, мембранные процессы, биологические процессы, коагуляцию/флокуляцию и процессы окисления (ПО) в различных конфигурациях, позволяющие повторно использовать текстильные сточные воды [4]. Мембранные процессы и коагуляция/флокуляция переносят загрязнители из одной фазы в другую или концентрируют их в одной фазе, в то время как биологические и ПО могут разлагать или полностью удалять загрязнители. ПО включают в себя множество различных методов, которые имеют одну общую черту - они приводят к образованию активных форм кислорода, в частности, гидроксильных радикалов, обычно при комнатной температуре и атмосферном давлении [5]. Исходя из этого, в настоящее время все еще остается острой проблема разработки наиболее эффективных методов удаления красителей, основанных на ПО. Среди наиболее привлекательных ПО можно выделить процессы, основанные на генерировании гидроксильного радикала ($\cdot\text{OH}$), за счет разложения пероксида водорода в гомогенной среде в присутствии ионов Fe^{2+} (процесс Фентона) и гетерогенной среде в присутствии твердых железосодержащих соединений (гетерогенный Фентон-подобный процесс).

Степень разработанности темы исследования.

Процесс Фентона с использованием пероксида водорода и солей железа с генерированием $\cdot\text{OH}$ является одним из наиболее успешно применяемых и широко исследуемых процессов окисления, который проявляет эффективную способность к разрушению широкого спектра загрязняющих веществ. Поскольку обычный процесс Фентона является гомогенной каталитической системой, катализатор (Fe^{2+}), добавляемый в виде растворимой соли, удаляется из реактора с выходящим потоком очищаемой воды, вследствие невозможности его отделения. Эта проблема усугубляется еще и тем, что при дальнейшей нейтрализации очищенного раствора,

ионы железа осаждаются с образованием шлама и возникает необходимость его отделения, что в совокупности приводит к снижению эффективности процесса. Основными недостатками применения гомогенного процесса Фентона являются относительно высокая стоимость H_2O_2 , большое количество осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и узкий интервал pH при котором наблюдается максимальная эффективность процесса. В настоящее время, для решения данных проблем используются твердые железосодержащие катализаторы, на которых происходит разложение пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов, чаще всего используются оксиды железа.

В отечественной и зарубежной литературе проблеме получения и исследования каталитической активности в гетерогенном Фентон-подобном процессе уделяется большое внимание. Особый упор делается на подбор метода синтеза для получения высокоактивных оксидов железа в процессе окисления органических соединений при добавлении пероксида водорода, а также использовании различных физико-химических воздействий для усиления их каталитической активности. Однако, все еще остаются вопросы получения гетерогенных катализаторов для Фентон-подобного процесса с повышенной стабильностью и эффективностью. Кроме того, внимание исследователей привлекает вопрос удобного и легкого отделения катализатора от обработанной воды с использованием магнитного поля. Химическая и физическая стабильность в условиях гетерогенного Фентон-подобного процесса также является необходимым условием для практического использования синтезированных материалов на основе оксидов железа. В настоящее время, продолжается поиск путей повышения эффективности Фентон-подобных окислительных процессов. В этой связи исследование различных физических воздействий на эффективность указанных процессов с участием оксидов железа является перспективным подходом.

Цели и задачи работы. Целью данной работы является синтез и исследование магнитных, фазовых, морфологических, поверхностных свойств и каталитической активности оксидов железа в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Для достижения цели автором решены следующие научно-технические задачи:

1. Синтез α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и исследование их магнитных, фазовых, морфологических и поверхностных свойств;
2. Исследование каталитической активности синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в фото-Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б;
3. Исследование влияния различных факторов, таких как дозировка катализаторов α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄, концентрация родамин Б и пероксида водорода на каталитическую активность в фото-Фентон-подобном процессе;
4. Исследование долговременной стабильности катализаторов в фото-Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б;
5. Исследование кинетики фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б на синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Научная новизна работы.

1. Методом сжигания с использованием нитрат-органических прекурсоров синтезирован порошок из смеси фаз гематита (α -Fe₂O₃) и маггемита (γ -Fe₂O₃);
2. Показана возможность прямого электрохимического синтеза магнетита (Fe₃O₄) из железного шлама, проявляющего суперпарамагнитные свойства;
3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что железооксидные катализаторы характеризуются наличием кислородных вакансий;

4. Наличие кислородных вакансий обуславливает высокую каталитическую активность в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного окисления Родамина Б.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Полученные результаты по электрохимическому синтезу наночастиц α - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , могут быть использованы в процессах переработки железного шлама с целью получения ценного продукта;
2. Полученные данные о свойствах и структуре оксидов железа, синтезированных различными способами, могут быть использованы при разработке различных композиционных материалов, магниточувствительных датчиков и т.д.;
3. Разработаны методики синтеза α - Fe_2O_3 , α/γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ;
4. Разработаны теоретические основы окисления красителя Родамина Б за счет реакций, протекающих при использовании гетерогенных фото-Фентон-подобных систем, которые могут быть использованы исследователями при разработке технологии очистки природных и сточных вод от органических соединений.

Методология и методы исследования.

Для решения поставленных задач использовался комплекс методов синтеза оксидов железа, включающий электрохимический метод и метод сжигания. Дальнейшую характеризацию полученных образцов проводили при помощи следующих методов исследования: рентгеноструктурный анализ (РФА), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), инфракрасная спектроскопия (ИК), Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и вибрационная магнитометрия. Каталитическую активность полученных железооксидных наноматериалов исследовали в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования фазовых, структурных, магнитных, морфологических и оптических характеристик синтезированных α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄;
2. Сравнительная характеристика каталитической активности электрохимически синтезированных α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ и смешанно-фазового α/γ -Fe₂O₃, полученного путем сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием глицина в качестве топлива, в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б;
3. Результаты определения кинетических параметров процесса окисления родамина Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в качестве катализаторов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Все результаты, представленные в работе, воспроизводимы и апробированы на практике. Достоверность сформулированных выводов и обоснованность рекомендаций обусловлены использованием современных физико-химических методов, методов статистической обработки данных, применением метрологически аттестованных приборов и оборудования, а также сравнительного анализа полученных результатов с литературными данными.

Основные результаты докладывались и обсуждались на XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023 г.); XXXIII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского (Екатеринбург, 2023 г.); X Международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твердого тела» (Минск, 2023г.); XVII Курчатовской междисциплинарной молодёжной научной школе (Москва, 2023г.) ; XVII конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «ФИЗИКОХИМИЯ - 2022» (г. Москва); V Международной Балтийской конференции по магнетизму (Светлогорск, 2023 г.); НЕДЕЛЕ НАУКИ – 2023

(Махачкала); Международных молодежных научных форумах «ЛОМОНОСОВ-2020», «ЛОМОНОСОВ-2021», «ЛОМОНОСОВ-2022» и «ЛОМОНОСОВ-2023» (Москва); XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения проф. А. А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022 г.); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022 г.); XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2022); VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и преподавателей с международным участием «Дни науки – 2019» (С-Петербург, 2019 г.); Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» (Махачкала, 18–19 октября 2018 г.).

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20–33-90220\20 «Гетерогенные магнитно-разделяемые железосодержащие катализаторы для Фентон-подобных передовых процессов окисления органических загрязнителей» и при частичной поддержке гранта РНФ № 22-73-10091 «Гибридные магнито-пьезоэлектрические наногенераторы как новый класс умных фотокатализаторов».

По материалам диссертации подготовлено и опубликовано 13 печатных работ, в том числе 4 статьи [13,46,251,279], 2 из которых обзорные, в высокорейтинговых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus) и входящих в перечень ВАК, 9 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Основные положения диссертации прошли апробацию на 9 международных и 7 всероссийских конференциях.

Научно-квалификационная работа изложена на 141 стр. печатного текста (в том числе 42 рисунка, 13 таблиц), состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 289 наименований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Современные окислительные процессы

Процессы окисления считаются высококонкурентной технологией очистки воды от тех органических загрязнителей, которые не поддаются удалению традиционными методами из-за их высокой химической стабильности и/или низкой способности к биологическому разложению [6]. ПО являются многообещающими методами, широко используемыми для полного восстановления качественных показателей воды, загрязненной токсичными, стойкими органическими соединениями, а также микроорганизмами. Принцип ПО заключается в образовании активных форм кислорода, таких как $\cdot\text{OH}$, пероксид водорода (H_2O_2), супероксид-ионы (O_2^-), для окисления органических загрязнителей до CO_2 , H_2O и других минеральных соединений.

Гидроксильный радикал является сильным неселективным химическим окислителем, который с высокой скоростью реагирует с широким спектром органических загрязнителей. Относительная окислительная способность различных окисляющих веществ приведена в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Окислительный потенциал различных окислителей

№	Окислитель	Потенциал, В
1	Фтор	3,06
2	Гидроксильный радикал	2,80
3	Атомарный кислород	2,42
4	Озон	2,08
5	Пероксид водорода	1,78
6	Гипохлорит	1,49
7	Газообразный хлор	1,36
7	Диоксид хлора	1,27
8	Молекулярный кислород	1,23

Образование $\cdot\text{OH}$ может быть достигнуто при использовании чистых окислителей пероксида водорода, озона и УФ-излучения и/или их комбинации с

ионами двухвалентного железа (реактив Фентона), электрохимическим и сонохимическим окислением, окислением в сверхкритических условиях и различными комбинациями этих процессов [7].

Различные существующие процессы окисления представлены на рис. 1.1. Они могут быть подразделены на ПО с использованием озона, фотокатализа, электрохимические, на основе реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), сонокатализа и иные процессы окисления. Следует отметить, что эту классификацию не следует рассматривать как строгую, поскольку процессы могут включать разные технологии.

ПО имеют преимущества перед существующими традиционными методами очистки, такие как эффективность при низких концентрациях загрязняющих веществ и отсутствие химического или биологического образования осадка [8].



Рисунок 1.1 - Классификация процессов окисления, используемых в очистке воды.

Различные процессы, представленные на рис. 1.1, в разной степени реализованы: от уже хорошо зарекомендовавших себя ПО до процессов, находящихся на стадии лабораторных экспериментов. ПО включают в себя две основные стадии: образование активных окислительных частиц *in situ* и реакция окислителей с целевыми загрязнителями. Механизмы образования активных

окислительных частиц зависят от конкретных параметров процесса и многих других факторов, включающих конструкцию используемой системы и состав реакционной среды [9], при этом все они основаны на образовании $\cdot\text{OH}$ с окислительно-восстановительным потенциалом 2,80 эВ [10].

Усовершенствованные процессы окисления (УОП), включающие различные методы реализации ПО, в последние десятилетия вызывают повышенный интерес у исследователей для удаления как органических красителей из сточных вод, так и других органических загрязнителей [11]. На рис. 1.2(А) приведены результаты поиска информации в базе данных Web of Science, по ключевым словам, (advanced, oxidation, processes, dye), из которых видно, что интерес исследователей к процессам окисления растет по экспоненте. Наибольший интерес вызывают процессы окисления, основанные на генерировании гидроксильных радикалов в присутствии пероксида водорода и ионов железа (II) (реактив Фентона) (рис. 1.2 (Б)).

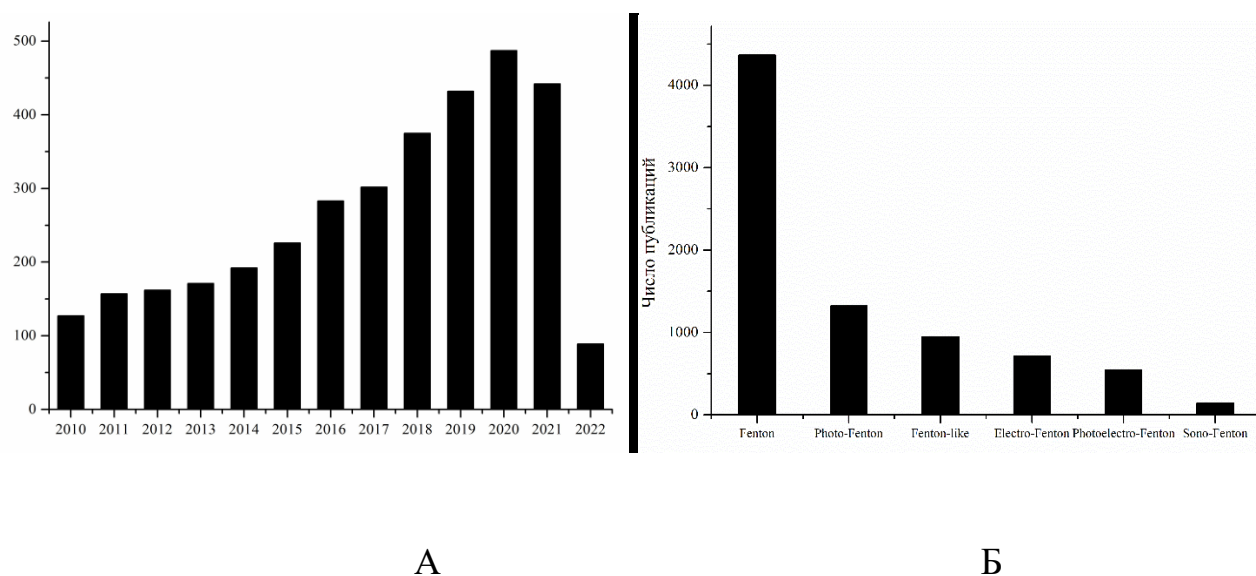


Рисунок 1.2 - Результаты поиска информации в Web of Science: (А), по ключевым словам, (advanced, oxidation, processes, dye); (Б), по ключевым словам, характеризующим процессы на основе реактива Фентона

На основе общей оценки литературы можно сделать вывод о том, что необходимо провести дополнительные исследования по кинетике разложения прекурсоров активных форм кислорода, их взаимодействия с первичными

загрязнителями, моделированию реакторов, различным комбинированным процессам окисления, а также по кинетике первоначального воздействия ПО на первичные загрязнители и образование промежуточных частиц. Кроме того, важно разработать более совершенные экономические модели для оценки стоимости комбинированных процессов, зависящих от конкретных характеристик промышленных сточных вод, общей эффективности дезактивации и относительной стоимости УОП по сравнению, например, с биологической очисткой [12].

1.2 Окисление с использованием реактива Фентона

Химия реактива Фентона включает реакции перекиси водорода в присутствии ионов железа (II) с образованием $\cdot\text{OH}$. Реакции Фентона представляют собой экологически чистый процесс [13]. Гидроксильные радикалы образуются во время активации перекиси водорода H_2O_2 ионами Fe^{2+} с образованием иона Fe^{3+} (рис. 1.3). Окисленный ион Fe^{3+} вступает в реакцию с H_2O_2 и образует ион Fe^{2+} . Образование радикалов $\cdot\text{OH}$ и превращение Fe^{2+} в ионы Fe^{3+} происходит по следующему механизму [14]:

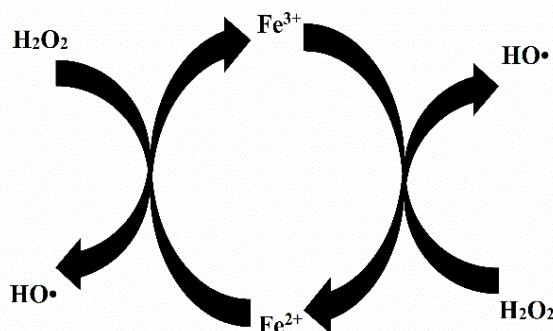
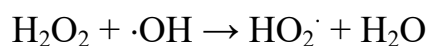
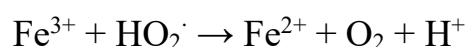
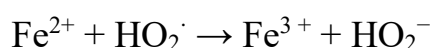


Рисунок 1.3 - Механизм образования гидроксильного радикала в реактиве Фентона.

Механизмы реакций Фентона и других подобных процессов сложные, на них влияют многие факторы. В литературе подробно описаны процессы, протекающие с использованием системы Фентона, включая реакции Фентона с фотоусилителем, использование хелатного железа, электрореакции Фентона и реакции Фентона с использованием гетерогенных катализаторов [15,16]. Процессы окисления с использованием активации H_2O_2 солями железа, классически называемые реактивом Фентона, эффективны в уничтожении многих опасных органических загрязнителей в воде [17].

Реактив Фентона является эффективным средством очистки текстильных сточных вод, содержащих различные красители. Однако чрезмерное использование перекиси водорода и катализатора сделало этот процесс экономически невыгодным. Исходя из этого, рассматривается возможность генерирования пероксида водорода на месте потребления, что делает очистку текстильных сточных вод практически осуществимой [10].

В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных окислению органических соединений с использованием реактива Фентона. Из органических соединений большое внимание исследователей привлекают органические красители, удаление которых из водного раствора осуществляют с использованием реактива Фентона и модифицированных процессов Фентона [18].

Сочетание окисления красителей за счет процесса Фентона с другими физико-химическими методами, делают его более эффективным [19]. Так в работе [20] представлены данные по окислению красителя метиленового синего с использованием наночастиц магнетита и гетита в качестве катализатора в гетерогенной реакции Фентона и ионов двухвалентного железа в гомогенной реакции Фентона. Результаты исследований показали, что гомогенная система Фентона была более эффективной для окисления красителя как в кислых, так и в нейтральных средах. Однако, скорость окисления уменьшалась при значении pH 9,0 из-за снижения содержания доступных ионов Fe^{2+} в растворе и образования осадка гидроксида железа. Система $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ продемонстрировала лучшую эффективность удаления красителя, чем система $\text{FeO}(\text{OH})/\text{H}_2\text{O}_2$, что авторы

объяснили наличием катионов Fe (II) в структуре магнетита и его большей площадью поверхности.

Обесцвечивание основного бирюзового синего X-GB и основного синего X-GRRL с использованием окисления реактивом Фентона, проведенное в работе [21] показало, что при оптимальных условиях ($\text{pH} = 3,0$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 4,8$ mM, температура = 50°C , время = 80 мин для X-GB, и $\text{pH} = 5,0$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5,6$ mM, температура = 40°C , время = 60 мин для X-GRRL) степень обесцвечивания составила 85,83% для X-GB и 74,98% для X-GRRL. Авторами работы [22] было исследовано окисление двух кислотных красителей - кислотного фиолетового 49 (AV49) и кислотного красного 88 (AR88) в водных растворах с использованием процесса Фентона. Было обнаружено, что максимальная эффективность удаления красителя AV49 98,35% была достигнута при pH раствора равном 3 и концентрациях H_2O_2 и Fe^{2+} 0,005 моль и 0,0005 моль соответственно для раствора красителя с концентрацией 100 мг/л. Для красителя AV49 200 мг/л максимальная эффективность удаления красителя 97,25% была получена при pH раствора равном 3 и концентрациях H_2O_2 и Fe^{2+} 0,01 моль и 0,001 моль соответственно.

При исследовании окисления прямого голубого 71 с использованием реактива Фентона [23] оптимальные условия для обесцвечивания и удаления ХПК прямого голубого 71 были определены как $\text{pH} = 3,0$, $\text{Fe}^{2+} = 3$ мг/л и $\text{H}_2\text{O}_2 = 125$ мг/л. При оптимальных условиях эффективность удаления цветности красителя составляла 94%, а ХПК - 50,7% была достигнута через 20 мин реакции при концентрации красителя в растворе 100 мг/л.

В работах [24-27] исследовано окисление различных красителей: активного черного [25-27], активного голубого 13 и кислотного оранжевого 7 [24]. В этом случае обесцвечивание красителей происходит за счет разрыва $-\text{N}=\text{N}-$ связи в их структуре.

Оценивалось влияние фенольных медиаторов (дигидроксибензолов и галловой кислоты) на кинетику обесцвечивания фенолового красного, хромотропа 2R и метиленового синего при использовании реактива Фентона [27].

В таблице 1.2 приведены сравнительные характеристики процессов удаления красителей при использовании реактива Фентона.

Таблица 1.2 - Эффективность удаления различных красителей реактивом Фентона (α -степень обесцвечивания)

№	Наименование красителя	Параметры процесса			α , %	Ссылка
		[H ₂ O ₂]	C _{нач.} красителя	pH		
1	Активный черный 5	7.3×10^{-4} М	1.0×10^{-4} М	3,0	97,5	[26]
2	Прямой голубой 15	2.8×10^{-3} М	4.7×10^{-5} М	4,0	100	[28]
3	Кислотный черный 1	5.4×10^{-4} М	7.0×10^{-5} М	6,3	95	[29]
4	Процион темно-красный H-EXL	$8,8 \times 10^{-3}$ М	100 мг/л	3,5	99	[30]
5	Оранжевый II	14×10^{-3} М	0.3×10^{-3} М	3,0	99,7	[31]
6	Судан черный Б	100 мг/л	50 мг/л	3,0	98	[32]
7	Метиленовый голубой	4 мл 30%	40 мг/л	3-13	89	[33]
8	Дисперсный красный 343	$0,5 \times 10^{-3}$ М	100 мг/л	3,5	100	[34]
9	Малахитовый зеленый	$25,6 \times 10^{-3}$ М	10 мг/л	3,0	93,8	[35], [36]
10	Амидо черный 10B	$0,5 \times 10^{-3}$ М	50 мг/л	3,5	99,25	[37]
11	Бирюзово-синий FBL	33,3 мг/мл	500 мг/л	2,5	99.3	[38]
12	Изолан оранжевый S-RL	33,3 мг/мл	500 мг/л	2,7	98.26	[38]
13	Индантроновый красный FBV	33,3 мг/мл	500 мг/л	2,45	99.06	[38]
14	Кристаллический фиолетовый	$0,5 \times 10^{-3}$ М	$0,15 \times 10^{-3}$ М	5,0	100	[39]

Сравнительное исследование эффективности окисления реактивом Фентона различных красителей в реальных [40-43] и модельных [44] сточных водах для удаления цветности, ХПК и мутности с использованием различных вариантов

реализации процесса Фентона показало, что максимальная эффективность удаления цветности ($> 92\%$) была зафиксирована в процессе Фентона при pH 3 для всех образцов красителей.

Сочетание биологической очистки с процессом Фентона также приводит к более эффективной очистке сточных вод [23] (88–98% для ХПК, 83–95% для БПК 5 и 91–98% для обесцвечивания). Комплексная обработка позволяет очищенным сточным водам соответствовать предельно-допустимым нормам сброса с сокращением эксплуатационных расходов в диапазоне 24–39% по сравнению с окислением реактивом Фентона [45]. Удаление органических соединений и цветности из вод, имитирующих сточные воды при крашении хлопка, оценивали для комбинированного процесса окисления реагентом Фентона и биологического разложения в реакторе периодического действия [46].

Процесс Фентона обладает рядом важных преимуществ для очистки сточных вод [47]:

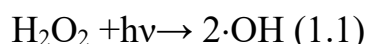
1. простота и гибкость метода, позволяющая легко реализовать его на существующих предприятиях;
2. простые в обращении и относительно недорогие химикаты;
3. отсутствие потребления дополнительной энергии.

Однако, можно отметить и следующие недостатки процесса Фентона:

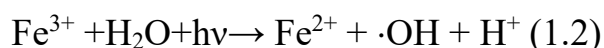
1. довольно высокая стоимость и риски, связанные с хранением и транспортировкой H_2O_2 ;
2. необходимость в значительном количестве химических соединений для подкисления сточных вод до pH=2–4 перед дезактивацией и/или для нейтрализации обработанных растворов перед удалением;
3. накопление железного шлама, который необходимо удалять в конце обработки.

1.3 Окисление красителей с использованием системы фото-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{УФ-свет}$)

Использование реактива Фентона при одновременном облучении ультрафиолетовым и/или солнечным светом известно в литературе как система фото-Фентон [16, 48]. Наличие УФ-облучения в сочетании с реактивом Фентона приводит к повышению эффективности процесса окисления органических красителей за счет дополнительного образования $\cdot\text{OH}$ при фотолизе H_2O_2 [49-51]:



Под действием УФ-облучения происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , что приводит к регенерации реактива Фентона и повышению эффективности процесса окисления красителей за счет участия в реакции образования гидроксильных радикалов фотогенерированного Fe^{2+} [52-54]:



Использование системы фото-Фентон позволяет с высокой эффективностью удалять из сточных вод различные классы красителей (кислотные [55-57], основные [58-60], активные [49,61], дисперсные [62], прямые [63] и т.д.). Кроме того, возможность использования солнечной энергии в процессах фото-Фентона способствует повышению их экономической эффективности.

Фотоокисление дисперсного красителя фиолетового 63 исследовано в водном растворе при различном сочетании реагентов: $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{SnO}_2$ и реактив Фентона. После 60 мин реакции максимальное обесцвечивание красителя для $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{SnO}_2$ и $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ составило 81%, 92,7% и 96,4% соответственно, причем сравнительный порядок каталитического разложения был следующим: $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{SnO}_2 > \text{УФ}/\text{H}_2\text{O}_2$ [64].

Процесс фото-Фентона с использованием УФ излучения оказался наиболее эффективным при окислении активного серого красителя BF-2R (смесь красителей активного желтого 145, активного оранжевого 122 и активного черного 5) [65]. Использование системы $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{УФ-свет}$ приводит к более эффективному

разложению красителей. Однако, для растворов, обработанных с использованием реактива Фентона, наблюдается остаточная токсичность [66].

Кинетика окисления индигокармина для системы фото-Фентон была сравнена с процессом Фентона, H_2O_2 /УФ-свет и прямого воздействия УФ-света. Наиболее эффективное удаление общего «органического» углерода (75% за 60 мин) было получено для системы Фентона при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 6:1. В процессе фото-Фентона избыток H_2O_2 снижал скорость реакции [67].

Окисление активного синего BF-5G и ремазола красного RB оценивалась для процессов Фентона и фото-Фентона. Показано, что процессы Фентона и фото-Фентона для окисления двух красителей с использованием в качестве источника облучения УФ-лампы (300 Вт) дают идентичные результаты, достигая степени окисления более 98% для каждого из красителей [68]. Окисление красителей активного красного 195 и прямого черного 22 при использовании системы фото-Фентон и облучении солнечным светом вместо УФ-света достигает 99% через 150 минут обработки. Сравнение процесса окисления азокрасителя кислотного красного 1 в водном растворе реактивом Фентона, перхлоратом железа, H_2O_2 и с использованием процесса фото-Фентон показало, что наиболее полное обесцвечивание раствора красителя происходит при использовании $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ /УФ-свет [69].

Процесс фото-Фентона с использованием УФ излучения протекает в гомогенной среде, однако его применение имеет и недостатки, связанные с необходимостью работы в узком диапазоне pH (2,8–3,5) и образованием осадка из оксигидроксидов железа.

В настоящее время ведутся исследования по осуществлению процесса фото-Фентона для окисления органических красителей при нейтральных или близким к ним значениям pH [70,71]. Обнаружено, что добавление к водным растворам красителей различных органических веществ, в частности гуминовой кислоты, позволяет осуществлять процесс фото-Фентон с высокой эффективностью при нейтральных значениях pH [72]. Другим подходом является использование гетерогенных железосодержащих материалов в качестве катализаторов разложения

пероксида водорода при облучении УФ или солнечным светом [73-75]. В качестве катализаторов разложения пероксида водорода предложено использовать различные соединения железа и железосодержащие материалы, в частности Fe_2O_3 [57,76-80], Fe_3O_4 [81], нуль-валентное железо [82-84], железосодержащие цеолиты [85,86], ферриты [87,88] и т.д. В таблице 1.3 приведены сравнительные данные по окислению различных красителей с использованием системы фото-Фентон в гомогенных и гетерогенных условиях.

Таблица 1.3 - Эффективность окисления (α – степень обесцвечивания) красителей с использованием систем фото-Фентон (1 -гетерогенные, 2 -гомогенные)

№	Наименование красителя	Вид процесса	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	$\text{C}_{\text{кр}}$, мг/л	Катализатор	pH	Источник облучения	α , %	Ссылка
1	Амарант	1	15 мМ	25	FeWO_4	2,5	Флуорисцентная лампа	97	[89]
2	Индигокармин	2	24 мМ	50 -	-	3,0	УФ-свет	100	[90]
3	Основной голубой 41	2	3-6 мМ	0,2 мМ -	-	3,0	УФ-свет	100	[91]
4	Оранжевый G	1	25 мг/л	50	Fe_2O_3		УФ-свет	92	[57]
5	Процион красный Н-Е7В	2	250 мг/л	250		-	Солнечный свет	86	[92]
6	Оранжевый II	2	0,29 мл/мин	20 ppm -		3,1	Солнечный свет	49	[93]
7	Родамин Б	1	0,5 мл 30%	15	Fe_2O_3 /каолин	2,2-10,1	Солнечный свет	98	[86]
8	Мордант желтый 10	1	200 мМ	100	Fe^0	3,0	LED	100	[83]
9	Родамин Б	1	0,5 мл 30%	10	g- C_3N_4 /LaFeO ₃	-	Ксеноновая лампа	97	[88]

10	Метиленовый голубой	1	-	20	Fe/Al ₂ O ₃	-	УФ-свет	99	[84]
11	Оранжевый II	2	200 мг/л	60		3,0	УФ-свет	100	[94]
12	Кислотный желтый 36	2	8,0 мМ	50		2,0	УФ-свет	100	[95]
13	Кислотный красный 114	1	150 мг/л	100	TiO ₂	2,5	УФ-свет	80	[96]
14	Метиловый оранжевый	1	300 мг/л	80	Ярозит	4,5	УФ-свет	100	[97]
15	Дисперсный красный 1	2	23 мг/л	20		2,5	Флуорисцентная лампа	100	[62]
16	Активный желтый 84	2	100 мг/л	5 мМ		3,0	УФ-свет	99	[98]
17	Цибакрон красный	2	250 мг/л	500 мг/л		3,0	Флуорисцентная лампа	80 - 90	[99]
18	Метиленовый голубой	1	20 мг/л	20 мМ/л	Fe-хитозан/МОНТМОРИЛЛОНИТ	3,0	Видимый свет	100	[59]
19	Кислотный оранжевый 7	2	20 мг/л	40 мМ		3,0	УФ-свет	100	[100]
20	Кислотный голубой 161	2	0,1 мМ	18 мМ		3,5	УФ-свет	100	[101]
21	Кислотный оранжевый 24	2	200 мг/л	0,143 мМ		5,5	Солнечный свет	95	[102]
22	Родамин Б	1	20 мг/л	10 мМ	γ-Fe ₂ O ₃ /бентонит	4,25	УФ-свет	97,8	[60]
23	Активный голубой 4	2	100 ppm	24 ppm		2	Солнечный свет	100	[103]

Одним из недостатков окисления органических красителей с использованием гомогенных процессов Фентона и фото-Фентона является образование осадка соединений железа. В настоящее время акцент делается на проведение исследований системы фото-Фентон с использованием в качестве катализатора

разложения пероксида водорода различных железосодержащих соединений [58,104-107]. Для осуществления процесса фото-Фентон при нейтральных pH в качестве катализатора предложено использовать TiO_2 [104]. В этом случае гидроксильные радикалы являются основным окислителем в нейтральных и щелочных растворах, а в кислой среде окисление, конкурирует с восстановлением протонированных молекул красителя.

Окисление красителей с использованием как реактива Фентона, так и системы фото-Фентон имеет недостатки, заключающиеся в том, что происходит быстрое уменьшение концентрации ионов Fe^{2+} из-за медленной реакции восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} [108]. При этом происходит образование осадка, содержащего соединения железа, что требует дополнительных процедур его утилизации [109].

1.4 Окисление красителей с использованием системы электро-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{электролиз}$)

В последние годы были разработаны новые процессы окисления, основанные на электрохимической технологии, для предотвращения и устранения загрязнения окружающей среды [110]. Использование системы электро-Фентон для удаления органических красителей имеет несколько вариантов реализации. В первом случае в раствор, содержащий органические соединения, добавляются пероксид водорода и ионы Fe^{2+} с одновременным проведением электролиза с использованием инертных электродов с высокой каталитической активностью [111,112]. Во втором случае в раствор добавляется пероксид водорода, а ионы Fe^{2+} генерируются при растворении стальных/железных или чугуновых анодов, или же добавляются ионы Fe^{2+} с одновременным электрохимическим генерированием пероксида водорода [113,114]. Третьим вариантом является образование пероксида водорода за счет электрохимического восстановления кислорода, в этом случае генерирование ионов Fe^{2+} происходит за счет использования растворимого стального или железного анода [115,116].

Использованию системы электро-Фентон для удаления красителей из модельных и реальных сточных вод посвящено большое количество исследований [117-125]. Присутствие ионов двухвалентного железа необходимо в процессах электро-Фентона и фото-электро-Фентона для разложения электрохимически генерируемого пероксида водорода. Чтобы избежать использования солей железа в качестве прекурсоров для гомогенного процесса Фентона, железо иногда электрохимически осаждают на активированном угле с большой площадью поверхности [126].

Исследована эффективность удаления ХПК из реальных сточных вод окрашивания с использованием Fe^{2+} в сочетании с электрогенерированной перекисью водорода на тканевом катоде из активированного углеродного волокна. Показано, что эффективность удаления ХПК значительно увеличивалась с ростом скорости барботирования кислорода (до $150 \text{ см}^3/\text{мин}$) [127].

Электроосаждением Fe^{3+} был приготовлен катод из углеродного войлока, покрытый оксидами железа. Изготовленные электроды использовались в качестве катодов при окислении красителя малахитового зеленого при pH 3,0 с помощью гетерогенного электро-Фентона и фото-электро-Фентона [128,129] в реакторе с мешалкой. В качестве анода служил допированный бором алмазный электрод. Восстановление кислорода на электроде из углерода войлока, покрытом оксидами железа, приводит к образованию пероксида водорода, разлагающегося с образованием гидроксильного радикала за счет протекания реакции Фентона.

Сравнительное окисление промышленных красителей голубого BR, фиолетового SBL и коричневого MF с исходной концентрацией 50 мг/л было изучено методами электрохимического окисления и с использованием процессов электро-Фентона, и фото-электро-Фентон на допированном бором алмазном аноде (BDD) [130]. Было достигнуто полное обесцвечивание растворов красителей за счет окисления гидроксильными радикалами, образующихся на аноде в результате окисления воды и за счет протекания реакции Фентона с пероксидом водорода, генерированном за счет катодного восстановления кислорода. Смесь азокрасителей тартразина, понсо SS и прямого голубого 71 с концентрацией 105 мг/л в $0,05 \text{ M}$

Na_2SO_4 при pH 3,0 обрабатывали с использованием системы электро-Фентон с одновременным облучением солнечным светом. Сравнительные данные анодного окисления и окисления H_2O_2 , генерированного на катоде, показало низкую эффективность деструкции красителей. Использование системы электро-Фентон приводило только к частичной минерализации красителей за счет образования низкомолекулярных органических соединений, более устойчивых к дальнейшему окислению [131]. Сочетание процесса электро-Фентон с УФ-облучением ртутной лампой с различной мощностью при окислении красителей приводит к увеличению степени обесцвечивания их растворов [132].

Окисление красителя кислотного голубого 5 электрохимическим методом с катодом, содержащим многостенные углеродные нанотрубки, производилось в присутствии электролита сульфата натрия. При pH 3,0 для процессов электро-Фентона и фото-электро-Фентона за равный промежуток времени (60 минут) степень обесцвечивания раствора красителя составляла 23,04 и 98,25% [133]. Оптимальные параметры удаления некоторых красителей с использованием системы электро-Фентон приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Оптимальные параметры удаления различных красителей с использованием системы электро-Фентон

№	Наименование красителя	Анод/катод	Параметры процесса	Степень очистки, %	Ссылка
1	Прямой желтый 52	Ti-TiO ₂ /углеродная ткань	0.05 М Na_2SO_4 , pH 2; 0,5 мМ Fe^{2+} ; 2 мг/л красителя	80-90	[114]
2	Кислотный голубой 25	Графит/графит	200 мг/л красителя, Fe/M-ZSM-5(10), 100 мг/л, 25 мМ Na_2SO_4 , 500 мА, pH 9	85-89	[134]
3	Основной голубой 9 Кислотный красный 14	Fe/оксид графена	0.1 г Fe_3O_4 , 0.05 М Na_2SO_4 , красители (КК 14 = 50 мг/л, ОГ 9 = 30 мг/л), pH 3	95-99	[135]
4	Активный бриллиантовый синий	Нержавеющая сталь/графит	O_2 0.02 м ³ /ч, 0.05 М Na_2SO_4 , 2.0 мА/см ² , 0.75 мМ Fe^{2+}	80	[136]

5	Кислотный желтый 36	Допированный бором алмаз/газодиффузионный катод	108 мг/л красителя, 0.1 М Na ₂ SO ₄ + 0.5 мМ Fe ²⁺ , pH 3, 0, 1 А, 35 °С	100	[137]
6	Кислотный красный 18	Pt/углеродный войлок	40 мг/л Fe ₃ O ₄ , pH 3.0, 50 мА, 50 мМ Na ₂ SO ₄	81	[138]
7	Прямой желтый 9	Железо/нержавеющая сталь	pH 3, 0.2 А, C ₀ =50 мг/л, 1.5 г/л Na ₂ SO ₄ , 0.5 г/л H ₂ O ₂	80-95	[115]
8	Активный черный 5	Допированный бором алмаз/стеклоуглеродная сетка	0.5 М Na ₂ SO ₄ , C _{кр} =2x10 ⁻⁵ моль/дм ³	100	[139]
9	Активный черный 5	Ti/TiO ₂ -RuO ₂ -IrO ₂ /графит	pH 5.13, C _{кр} =50 мг/л, 15.86 мА/см ² ,	98	[140]
10	Активный красный 195	Сталь/графит	C _{кр} =50 ppm, 2 мА/см ² , O ₂ 0,012 см ³ /сек,	100	[141]
11	Нейтральный красный	Графит/графит	200 мА, Fe ²⁺ 2%, C _{кр} =40 мг/л, pH 3	92	[142]

По сравнению с обычным реактивом Фентона система электро-Фентон обладает такими преимуществами, как отсутствие необходимости транспортировки пероксида водорода на место потребления, удобство и легкость контроля за технологическими параметрами, высокая эффективность. Однако, для системы электро-Фентон характерно наличие и недостатков, заключающихся в небольшой скорости электрохимического генерирования H₂O₂ из-за низкой растворимости кислорода, низкого выхода по току при более высоких pH и высоких эксплуатационных расходах, ограничивающих применение данного метода на практике.

1.5 Окисление красителей с использованием системы фото-электро-Фентон (H₂O₂+Fe²⁺+электролиз+УФ-свет)

Эффективность систем электро-Фентон и фото-электро-Фентон процессов основана на образовании in situ активных форм кислорода, таких как

гидроксильный радикал. Органические вещества могут окисляться непосредственно генерированными активными формами кислорода и «дырками» [143-145].

Системе фото-электро-Фентон посвящено большое количество исследований, которые отражены в обзоре, охватывающем период 2010–2019 годов [146]. Высокая окислительная способность в методе Фентона с фотоусилением обусловлена сочетанием действия гидроксильных радикалов, генерируемых *in situ*, и действием УФ- или солнечного излучения на сточные воды. В работе [147] обсуждаются основы, экспериментальные установки и экологические приложения этого метода.

Изучена полная минерализация красителя кислотного-желтого 42, широко используемого в текстильной промышленности. Разложение проводилось в водном растворе, содержащем 100 мг/л красителя, с использованием процесса фото-электро-Фентон в электролизере, где анодом служил алмазный электрод, легированный бором, а катодом углеродный газодиффузионный катод [148]. Экспериментальные результаты демонстрируют многообещающие характеристики этого процесса, при котором полное удаление органических веществ было достигнуто после 240 мин обработки в оптимальных условиях при плотности тока 66,6 мА/см² [149].

В другой работе [150] была показана возможность окисления моноазокрасителя кислотного оранжевого 7, диазокрасителя кислотного красного 151 и триазокрасителя дисперсного синего 71 с использованием системы фото-электро-Фентон при облучении солнечным светом. Скорость процесса минерализации снижалась в ряду кислотный оранжевый 7 > дисперсный синий 71 > кислотный красный 151. Для первого соединения была достигнута степень минерализации 97%, а для двух других азокрасителей она составила 90-92%.

В [151] изучено окисление диазокрасителя прямого желтого 4, связанное с деструкцией молекул красителя под действием гидроксильных радикалов, образующихся в результате реакции Фентона между H₂O₂, генерируемого на катоде, и ионами Fe²⁺, образующимися за счет фотолиза комплексов Fe (III) под

действием солнечного света. Установлено, что в ходе процесса была достигнута степень минерализации около 96-97%.

Использование фото-электро-Фентон процесса с алмазным анодом, легированным бором, оказалось наиболее эффективным методом окисления азокрасителя кислотного красного 1 при pH 3, дающим почти полную минерализацию благодаря дополнительному быстрому фотолизу таких промежуточных продуктов как комплексы Fe (III) -карбоксилат, под действием УФ-излучения [152].

Комбинированный фото-электро-Фентон процесс, был использован при деструкции красителя кислотного красного 29 [153]. Изучено обесцвечивание активного красного 195 с помощью процесса фото-электро-Фентона, катализируемого оксалатом железа, с использованием электрода из углеродной бумаги в качестве катода при облучении видимым светом [154]. Комбинированный фото-электро-Фентон процесс в основном используется для повышения эффективности разложения органических красителей как при окислении модельных соединений, так и при обработке реальных сточных вод [155].

В качестве электродных материалов при использовании фото-электро-Фентон процесса используются легированный бором алмаз в качестве анода и углерод в виде газодиффузионного катода при одновременном облучении УФ-светом [156]. Сочетание фото-электро-Фентон процесса с фотокаталитическим процессом на наночастицах ZnO с удельной поверхностью (БЭТ) 32,23 м²/г и средним размером кристаллов 15 нм, иммобилизованных на стеклянных пластинах приводит к полному обесцвечиванию раствора красителя основного желтого 28. При этом в качестве катода использовался электрод углеродные нанотрубки – политетрафторэтилен (УНТ – ПТФЭ) [157].

Сравнительная деструкция азокрасителя активного желтого 160 с концентрацией 0,167 ммоль/дм³ в сульфатной среде при pH 3,0 была изучена путем анодного окисления, электрогенерированной H₂O₂, электро-Фентон и фото-электро-Фентон процессами. Последний из них оказался наиболее эффективным методом с 94% минерализацией [158,159].

1.6 Окисление красителей с использованием системы соно-Фентон ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ + ультразвук)

Окисление красителей с использованием реактива Фентона и одновременной обработкой ультразвуком является еще одним из вариантов окисления красителей [160]. Обработка ультразвуком водных растворов приводит к акустической кавитации с последующим образованием активных радикалов [161-163].

Одновременное использование реактива Фентона и ультразвука приводит к увеличению эффективности процесса окисления красителей из-за синергетического эффекта между этими воздействиями [164,165]. Кроме того, обработка ультразвуком позволяет не только генерировать активные радикалы, но и способствует очистке поверхности катализатора, используемого в гетерогенных реакциях разложения пероксида водорода, от отравляющих поверхность веществ [166].

В настоящее время можно выделить три направления исследований по окислению красителей с использованием ультразвука: сочетание ультразвука и гомогенного реактива Фентона ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) (гомогенный соно-Фентон) [164-167], сочетание ультразвука и гетерогенного реактива Фентона (твердый железосодержащий катализатор + H_2O_2) (гетерогенный соно-Фентон) [168-175] и использование ультразвуковой обработки при одновременном облучении светом и действием гомогенного реактива Фентона [160,163,176,177].

Сонохимическое разложение водных растворов азобензола и родственных азокрасителей (метиловый оранжевый, о-метиловый красный и п-метиловый красный) показало, что для о-метилового красного эффективность окисления была на 30-40% выше, чем для других соединений. При добавлении $\text{Fe}(\text{II})$ происходило ускорение (до трех раз) сонохимического обесцвечивания и процесса минерализации [178]. В [197] для азокрасителя активный красный 195 была смоделирована и оптимизирована эффективность соно-Фентон процесса в зависимости от таких условий как концентрация перекиси водорода, ионов Fe^{2+} , начальное значение pH, мощность и частота ультразвука.

1.7 Окисление красителей с использованием Фентон-подобных гетерогенных систем (H_2O_2 +железосодержащие твердые катализаторы)

Гетерогенные Фентон-подобные системы представляют собой твердые катализаторы разложения пероксида водорода [170]. В качестве катализаторов могут выступать материалы как содержащие соединения железа, так и не содержащие их [180,181]. Использованию Фентон-подобных гетерогенных систем для удаления красителей из сточных вод посвящено большое количество исследований [182-184]. Фентон-подобные гетерогенные системы позволяют исключить некоторые недостатки гомогенного процесса окисления красителей в присутствии пероксида водорода и ионов Fe^{2+} . Разработано большое количество катализаторов, в основном железосодержащих материалов с каталитической активностью в реакции разложения пероксида водорода. Ионы Fe^{2+} или соединения железа были иммобилизованы на различные поверхности и носители, такие как мембраны [186], молекулярные сита [187-191], углеродные материалы [192-195] и твердые оксиды [196-198]. Следует отметить, что иммобилизация и устойчивость соединений железа в носителе в первую очередь должны быть связаны с предотвращением уменьшения активности катализатора и вторичного загрязнения воды. В таблице 1.5 приведены сравнительные данные о железосодержащих катализаторах для Фентон-подобных гетерогенных систем.

Таблица 1.5 - Железосодержащие катализаторы для Фентон-подобных гетерогенных систем

№	Катализатор	концентрация, г/л	$[\text{H}_2\text{O}_2]$, мМ	pH	Краситель	α , %	Ссылка
1	Зола рисовой шелухи, модифицированная Fe (III)	0,5	4	3	Активный черный 5	89,2	[199]
2	Допированный железом	0,2	6	3	Оранжевый II	100	[194]

	углеродный аэрогель						
3	Сапонит	0,07	13	3	Оранжевый II	100	[200]
4	Fe/углерод	0,2	6	3	Оранжевый II	>90	[195]
5	Цеолиты, модифицированные железом	1,0	26,7	3,5	Активный красный 141	97	[188]
6	Бентонит	0,5	6,4	3	Кислотный черный 1	100	[201]
7	Si/Al@Fe/многосло йные углеродные нанотрубки	0,2	30	4,5	Метилловый оранжевый	100	[202]
8	Сплав Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	2,0	500 М	2- 6.45	Бриллианто вый красный 3В-А	98	[203]
9	Восстановленный оксид графена/CoFe ₂ O ₄	0,1	3,0	7,6	Метиленов ый голубой	100	[204]
10	Fe-активированный углерод	4,1 г·мин/л	2,25	3	Небесно- голубой Чикаго	88	[205]
11	Железосодержащий цеолит ZSM-5	0,15	7,5	7	Кристаллич еский фиолетовый	99,6	[190]
12	Биоуголь, пропитанный Fe	0,5	7,5	5,5	Оранжевый G	>89	[206]
13	Нанокompозит оксид графена/Fe ₃ O ₄	0.1–0.3	2.75–44	2.5– 6.3	Кислотный оранжевый 7	98	[207]
14	Латеритная почва	2,0	1,0	3	Кислотный красный 17	94,7	[208]
15	CoO–NiFe ₂ O ₄	0,05	5	2	Эриохром черный T	97	[209]
16	Наночастицы Fe ⁰	0,3	7400	3-7	Малахитов ый зеленый	>85	[210]
17	Fe ₃ O ₄	0,05	0,5	6	Родамин В	99	[211]
18	α-FeOOH	0,125	0,55	3– 10	Оранжевый II	99	[212]

Обработка текстильных стоков различными физико-химическими методами обычно неэффективна для удаления азокрасителей и при этом возможно генерирование более токсичных продуктов по сравнению с исходными красителями. Фентон-подобные гетерогенные системы позволяют удалять красители из водных растворов за счет их полной минерализации. В [213] оптимизирован процесс окисления красителя дисперсного красного 343 с использованием таких систем. В [214] исследовано окисление кислотного оранжевого 7 в результате гетерогенного каталитического процесса с перекисью водорода. Полное обесцвечивание достигалось менее чем за 4 часа при использовании в качестве катализатора сапонитовой глины, пропитанной ацетилацетонатом Fe (II) (16 мас. % железа).

Возможность обесцвечивания азокрасителя красного 3BN с использованием природного гематита в присутствии пероксида водорода была продемонстрирована в работе [215]. Кроме того, использование природных материалов в качестве катализаторов разложения пероксида водорода показывает хорошую эффективность при окислении красителей. Так, в [216] изучено разложение смеси красителей (смесь лазурного В и Конго красного) с использованием чернозема, содержащего железо, в качестве катализатора с помощью процесса Фентона. Отдельно было исследовано влияние прокаливания и старения катализатора на разложение смеси красителей. При оптимизированных условиях наблюдалась значительная деградация (> 90% только за 10 мин) [216].

Приводятся данные об использовании ферроцена (Fc) в качестве катализатора гетерогенной реакции Фентона разложения метиленового синего. Процент удаления метиленового синего достигает 99,50% после того, как Fc последовательно использовали в течение трех циклов, что указывает на возможность повторного использования и стабильность Fc [217]. Катионный краситель Родамин Б (Род Б), также может быть эффективно окислен с использованием гетерогенной реакции подобной процессу Фентона, катализируемой природной глиной [218].

1.8 Окисление красителей с использованием Фентон-подобных гетерогенных систем на основе оксидов железа

Оксиды железа относятся к числу широко используемых материалов в качестве катализаторов Фентон-подобных процессов окисления органических соединений [219]. Среди наиболее изученных и перспективных оксидов и гидроксидов железа для использования в качестве катализаторов в Фентон-подобных процессах можно отметить магнетит (Fe_3O_4) [220], гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) [221], маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [222], и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [223]. Различные физико-химические характеристики этих оксидов делают их более или менее благоприятными для окислительных реакций. Эти твердые катализаторы обладают хорошим потенциалом для разложения устойчивых к биоокислению загрязняющих веществ [224]. Среди этих кристаллических структур гематит является наиболее стабильным состоянием оксида железа в условиях окружающей среды [225]. Преобладающее использование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обусловлено его прекрасными физическими и химическими свойствами, которые могут проявляться в образцах с различной морфологией [226], размером частиц [227], а также в композитных структурах [228], что особенно важно для создания эффективных гетерогенных катализаторов в Фентон-подобных окислительных процессах [229]. Маггемит также находит применение в качестве катализатора в Фентон-подобных процессах для окисления органических соединений [230]. В отличие от $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является магнитным и может быть легко извлечен с помощью магнита и повторно использован. В то же время $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сохраняет каталитическую активность в течение многих циклов использования [231].

1.9 Выводы из литературного обзора

Органические красители являются одними из компонентов сточных вод, сброс которых приводит к загрязнению окружающей среды. Синтетические красители являются устойчивыми к биологическому разложению. Поэтому для их

удаления из сточных вод используют различные физико-химические методы. Использование реактива Фентона и процессов, основанных на генерировании гидроксильных радикалов при каталитическом разложении пероксида водорода с использованием различных подходов, имеют хорошие перспективы для разработки на их основе современных технологий очистки сточных вод, содержащих не только красители, но и другие органические соединения. Наиболее сложной проблемой удаления красителей с использованием различных окислительных процессов, основанных на использовании реактива Фентона (фото-Фентон, соно-Фентон, электро-Фентон, фото-электро-Фентон, Фентон-подобные гетерогенные системы) является оптимизация различных параметров, поскольку большинство окислительных процессов зависят от различных факторов, включая pH, температуру, концентрацию окислителя, начальную концентрацию красителей и время реакции. Путем оптимизации эксплуатационных параметров каталитическая активность при окислении красителей может быть улучшена в той или иной степени.

Следует отметить, что при исследовании гетерогенных Фентон-подобных катализаторов акцент делается на получении устойчивых к выщелачиванию железа материалов, сочетающих высокую каталитическую активность и низкую стоимость. Выщелачивание железа приводит к падению активности, срока эксплуатации катализатора и вторичному загрязнению сточных вод солями железа. Исследование Фентон-подобных гетерогенных систем имеет хорошую перспективу в ближайшем будущем, поскольку они обладают рядом привлекательных свойств, таких как переработка катализатора при исчерпании эксплуатационного ресурса, легкое разделение сточных вод и катализатора в случае, если он обладает магнитными свойствами, относительно низкая стоимость и. т.д. Различные физические воздействия (фото-, электро-, кавитационные, магнитные, микроволновые) могут оказывать синергетическое влияние на протекание процессов окисления органических красителей с использованием Фентон-подобных систем.

Таким образом, последние исследования гетерогенных Фентон-подобных процессов окисления органических красителей свидетельствуют о неуклонно возрастающем интересе исследователей к использованию различных природных железосодержащих минералов в качестве катализаторов разложения пероксида водорода с последующей генерацией гидроксильного радикала.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Оборудование, материалы, реактивы

Для проведения исследований были использованы следующие средства измерений, материалы и реактивы:

Оборудование

- Ртутная лампа высокого давления (Phillips 250 Вт) для облучения растворов УФ-светом;
- дифрактометр Empyrean PANalytical;
- спектрофотометр Shimadzu UV-3600 с интегрирующей сферой LISR-3100;
- сканирующий электронный микроскоп Aspek Express VP (США);
- сканирующий электронный микроскоп Apreo CHi Vac (Thermo Fisher Scientific, США);
- многофункциональная автоматизированная система NtegraSpectra (конфигурация upright);
- ИК-Фурье спектрометр VERTEX 70 (Bruker Optics GmbH, Германия);
- рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (XPS) AXIS Supra™ (Kratos Analytical Ltd., Манчестер, Великобритания);
- вибромагнетометр LakeShore 7400 (Lake Shore Cryotronics, Inc., США).

Средства измерений

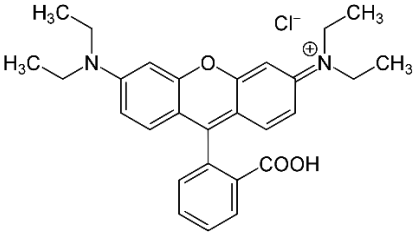
- спектрофотометр СФ 2000;
- весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Реактивы и материалы

- вода дистиллированная (Аквадистиллятор ЭМО ДЭ-4М);
- краситель «Родамин Б» (Родамин С (Б), С.И. 45170, Импорт);
- пероксид водорода, 30%; (АО «ЛенРеактив»).

В работе использовался краситель родамин Б без предварительной очистки. Формула красителя и его основные характеристики приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Основные характеристики родамина Б

Название красителя	Химическая формула	Максимум поглощения, нм	Молекулярная масса, г/моль
Родамин Б (С.I. 45170)		553,7	479

2.2 Методика синтеза α -Fe₂O₃

Синтез оксида железа (III) заключался в следующем: осуществлялся электролиз 0,1 М водного раствора хлорида натрия (NaCl) с использованием железного шлама в качестве электродов, подключаемых как анод и катод, при плотности тока 0,1 А/см². При протекании электрического тока происходит растворение железного анода. Полученный осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Затем, полученный осадок помещали в фарфоровый тигель и прокаливали при температуре 300⁰ С в муфельной печи в течение 2-х часов.

2.3 Методика синтеза α/γ -Fe₂O₃

Синтез смешанного α/γ -Fe₂O₃ осуществлялся при сжигании глицин-нитратных прекурсоров [232, 233]. В качестве исходного материала для приготовления двухфазного катализатора α/γ -Fe₂O₃ использовали водный раствор нитрата железа (III). Прекурсор готовили смешиванием глицина и Fe(NO₃)₃ в водном растворе. Полученный раствор упаривали до гелеобразного состояния на электронагревателе при рабочей температуре примерно 180⁰С. При дальнейшем нагревании реакционная смесь воспламенялась с образованием порошка оксида железа (III). Горение было быстрым и самоподдерживающимся, с температурой

пламени от 1100 до 1450°C. Синтезированные образцы отжигали при 400°C в течение 1 часа.

2.4 Методика синтеза Fe₃O₄

Синтез магнетита осуществлялся в двухэлектродной электрохимической ячейке, приведенной на схеме на рис. 2.1. В качестве электродов использовали шлам, содержащий сталь. В качестве электролита использовали 0.1 М NaCl. После 20 мин электролиза в раствор добавляли 1 мл 30% пероксида водорода (H₂O₂) и продолжали процесс в течение 90 минут при той же силе тока 4.5 А. После электролиза раствор отфильтровывали и осадок многократно промывали дистиллированной водой.

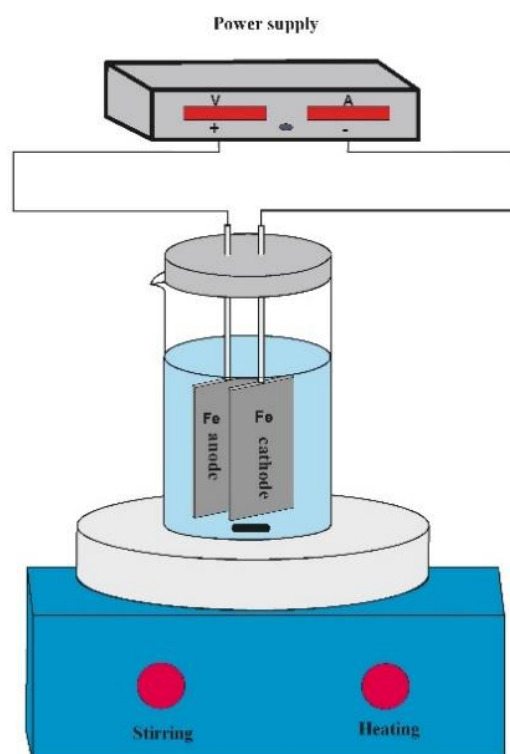


Рисунок 2.1 - Схема электрохимического синтеза

2.5 Характеристика образцов оксидов металлов (методики исследований)

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные (фазовые) исследования (РФА) проводились с использованием рентгеновского дифрактометра Empyrean PANalytical в излучении

медного анода с никелевым фильтром. Обработка данных производилась с использованием прикладной программы HighScore Plus, входящей в состав программного обеспечения прибора, и базы дифракционных данных PDF-2. Расчёт размеров кристаллитов производили с помощью формулы Шерера из уширения рефлексов на дифрактограммах:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta'} \quad (2.1)$$

где, d представляет собой средний размер кристаллитов, λ - длина волны используемого излучения $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,154051$ нм, β - ширина пика на половине высоты, θ - дифракционный угол, а $k - 0,9$.

Электронная спектроскопия диффузного отражения

Для представления спектров диффузного отражения в координатах $F(R) = f(\lambda, \text{нм})$ использовали функцию Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)$. Спектры были измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 с интегрирующей сферой LISR-3100. Для определения ширины запрещенной зоны материалов был использован метод построения кривой Тауца, основанный на преобразовании оптических спектров поглощения с использованием коэффициента поглощения (K), энергии фотона ($h\nu$) и длины волны ($h\nu = 1240/\lambda$). Затем был построен график в координатах $(Kh\nu)^{1/2}$ к $(h\nu)$, и экстраполирован прямой участок кривой к нулевому значению коэффициента поглощения, чтобы найти значение энергии ширины запрещенной зоны.

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию полученных образцов изучали с помощью сканирующего электронной микроскопии на приборах Aspek Express VP (США) и Apreo CHi Vac (Thermo Fisher Scientific, США). Напряжение на ускоряющем электроде варьировали от 10 до 30 кВ. Максимальное увеличение при съемке микрофотографий достигало $\times 50\,000$. Исследования морфологии проводилось в

режиме детектирования вторичных электронов. Элементное картирование выполнено на сканирующем электронном растровом микроскопе-микроанализаторе Aspx Express VP (FEI, США). Программное обеспечение Image J использовалось для оценки распределения частиц по размерам.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

На многофункциональной автоматизированной системе NtegraSpectra (конфигурация upright) были получены спектры комбинационного рассеяния с использованием диодного лазера ($\lambda = 532$ нм) в геометрии обратного рассеяния. Измерения проводились при комнатной температуре в диапазоне от 100 до 1500 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Для получения сигнала, усредненного в разных зернах, использовался объектив $\times 100$ с числовой апертурой 0.25 и типичным оптическим увеличением.

Инфракрасная спектроскопия

Спектры образцов были получены на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70 (Bruker Optics GmbH, Германия) в диапазоне 400-4000 см^{-1} с шагом сканирования 1 см^{-1} . Образцы готовились по стандартной методике, которая включала тщательное перемешивание мелкодисперсной пробы с порошком KBr и последующее прессование смеси в пресс-форме, чтобы получить прозрачную или полупрозрачную таблетку. Спектры были получены в режиме отражения, а их анализ проводился с использованием литературных данных.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Состав поверхности определяли с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра (XPS) AXIS SupraTM (Kratos Analytical Ltd., Манчестер, Великобритания). Данные обрабатывали с помощью программного обеспечения CasaXPS v.2.3.23 (Casa Software Ltd., Уилмслоу, Великобритания).

Магнитные характеристики

Измерение намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) образцов при комнатной температуре и в магнитном поле 0–10 кЭ проводили с помощью вибромагнетометра LakeShore 7400 (Lake Shore Cryotronics, Inc., США) при комнатной температуре (~ 295 K).

2.6 Методика окисления красителя при фото-Фентон-подобном процессе

Характеристики разложения красителя катализатора оценивали по фоторазложению Родамина Б в его водном растворе с использованием реакции фото-Фентона. Для этого к 50 мл раствора Родамина (8 мг/л) в присутствии различных концентраций перекиси водорода (0,09, 0,18, 0,54 и 0,9 ммоль) добавляли различные количества синтезированных катализаторов (0,005 г, 0,01 г, 0,05 г, 0,1 г). Исследовалась зависимость различных концентраций Род Б (8, 4, 2, 1 мг/л) от его окисления при постоянных концентрациях катализатора (0,01 г/50 мл) и H_2O_2 (0,18 ммоль), а также зависимость окисления от концентрации H_2O_2 (0,18 ммоль и т. д.) при постоянных концентрациях красителя и катализатора. Концентрацию красителя определяли на основании предварительно построенной калибровочной кривой. В качестве источника света использовалась ртутная лампа высокого давления мощностью 250 Вт (Phillips, Амстердам, Нидерланды) с преимущественной длиной волны 365 нм при исследовании фото-Фентон-подобного процесса. Окислитель (H_2O_2) добавляли к раствору родамина Б с суспензией катализатора. Источник света располагался над реактором на расстоянии 10 см. Постоянную температуру в реакторе (26°C) поддерживали вентиляцией воздуха и контролировали термометром. Перед облучением стакан выдерживали в темноте в течение 30 мин для достижения адсорбционного равновесия. Весь процесс осуществлялся при периодическом перемешивании через определенные промежутки времени. Образцы (5 мл) отбирали каждые 2 минуты, а крупные частицы нанопорошка подвергали магнитной сепарации для

предотвращения потери фотокатализатора. Затем их центрифугировали при 14000 об/мин в течение 2 минут на высокоскоростной центрифуге ПЭ-6926 (Экрос, Россия) для осаждения ультрадисперсных наночастиц. Оптическую плотность Род Б измеряли на УФ/видимом спектрофотометре СФ-2000 (Россия) по характерному пику поглощения при длине волны 553 нм. После измерения раствор сливали обратно в стакан, и процесс продолжался.

Спектр УФ-лампы приведен на рис. 2.2. Концентрацию красителя определяли по градуировочной кривой.

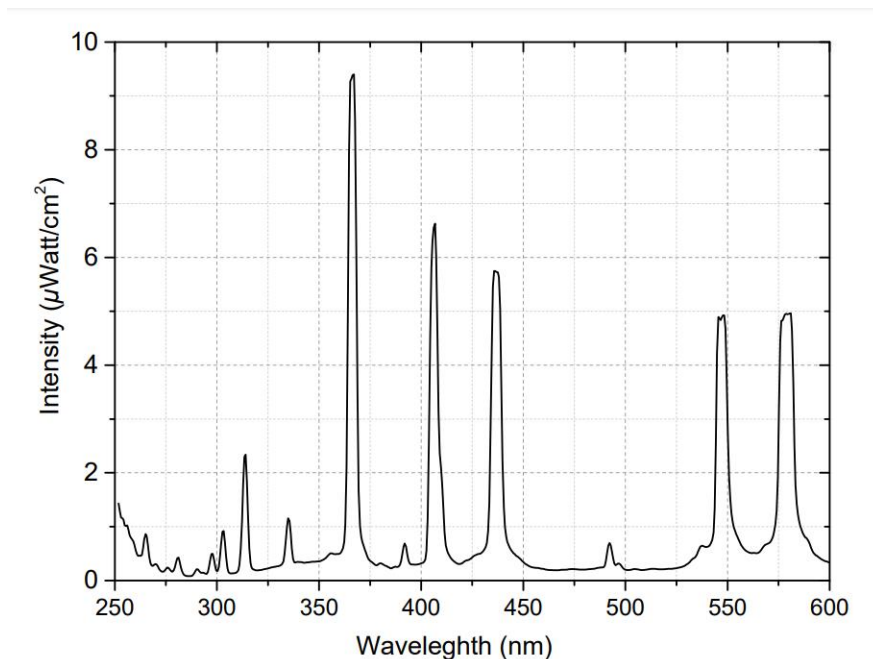


Рисунок 2.2 - Спектр УФ-лампы

2.7 Методика определения концентрации Родамина Б

Для определения концентрации Родамина Б с использованием спектрофотометра СФ-2000 в кюветах с длиной оптического пути 1 см были получены спектры поглощения при различных начальных концентрациях красителя. Из полученных спектров поглощения представленных на рис. 2.3 (А) была выбрана длина волны максимума поглощения, равная 553,7 нм. По значениям оптической плотности раствора красителя, полученным при разных

концентрациях, строили градуировочный график, приведенный на рис. 2.3 (Б), который в дальнейшем использовался для определения концентрации Родамина Б.

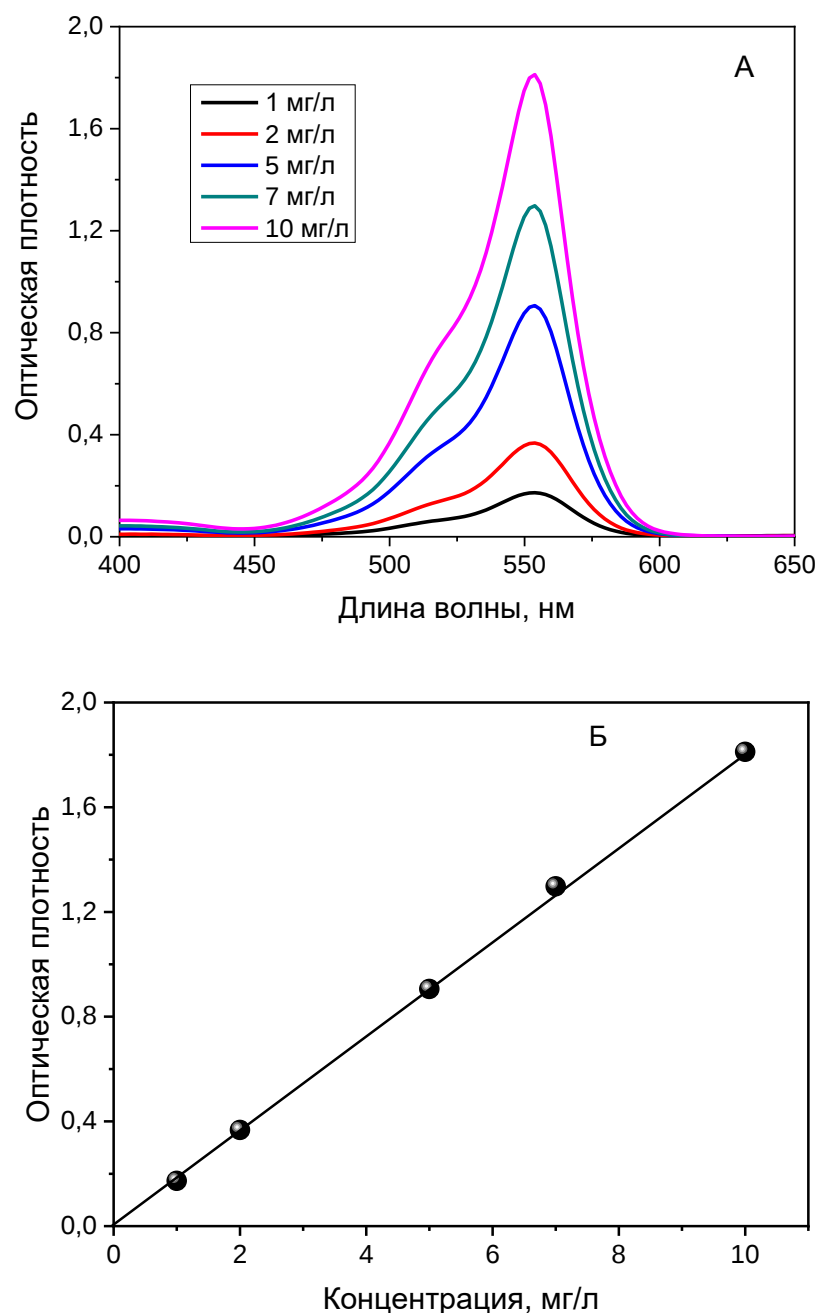


Рисунок 2.3 - спектры поглощения Родамина Б при различных концентрациях –А и градуировочный график для определения концентрации Родамина Б – Б

Растворы для снятия спектров поглощения готовили непосредственно перед использованием посредством разбавления рабочего раствора Родамина Б с концентрацией 50 мг/л.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и исследование его активности в фото-Фентон-подобном процессе окисления Родамина Б

Были синтезированы частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Морфологию образцов исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии. Данные представлены на рис. 3.1.

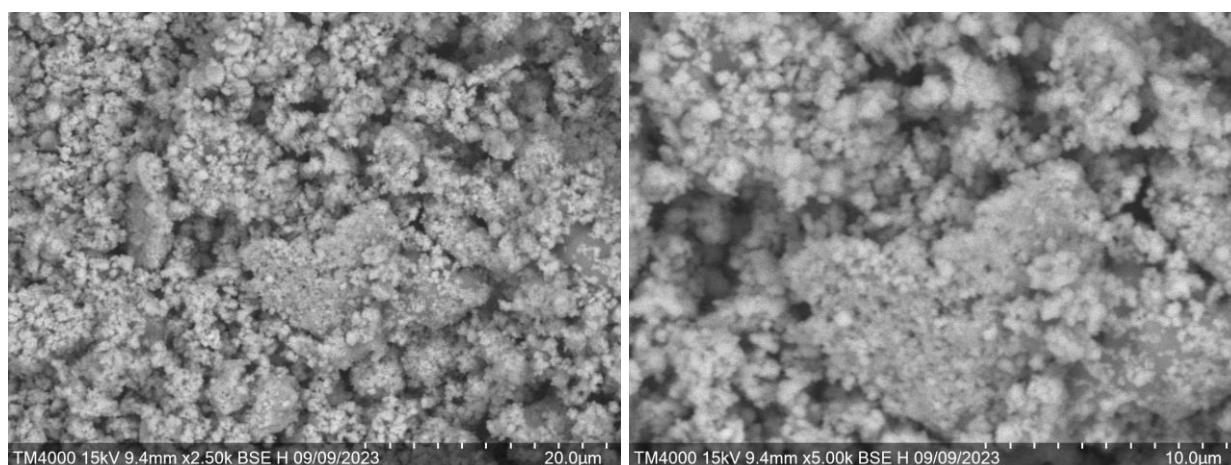


Рисунок 3.1 - СЭМ изображения поверхности при различных увеличениях

Как показано на рис. 3.1, частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеют квазисферическую морфологию размером около 200-500 нм и представляют собой агломерацию наночастиц. Образец имеет пористую структуру, которая может обеспечить большую удельную площадь поверхности. Элементный состав оценивали с помощью картирования энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Из ЭДС-изображений (рис. 3.2) хорошо видно, что атомы железа и кислорода равномерно распределены по исследуемой поверхности. Спектр ЭДС $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показал сигнал, непосредственно связанный с основными компонентами Fe и O с небольшой примесью хлора и натрия (рис. 3.2 (3)).

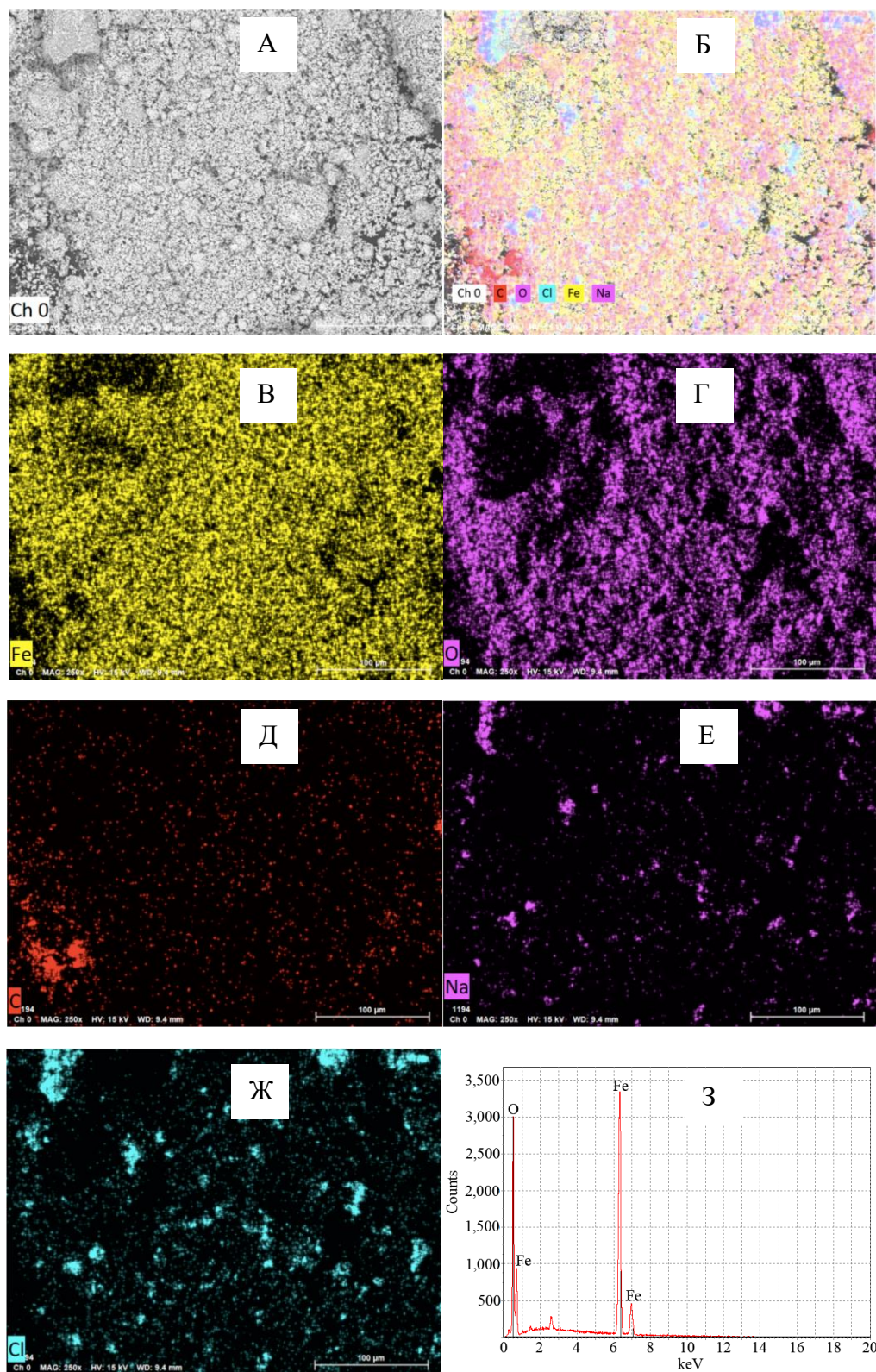


Рисунок 3.2 - Элементное картирование выделенной области (А), (Б) - все элементы; (В, Г, Д, Е, Ж) - Fe, O, C, Na, Cl соответственно, (3) - Энерго-дисперсионный спектр.

Фазовый анализ делали с использованием РФА. Полученный спектр РФА представлен на рис. 3.3 (А).

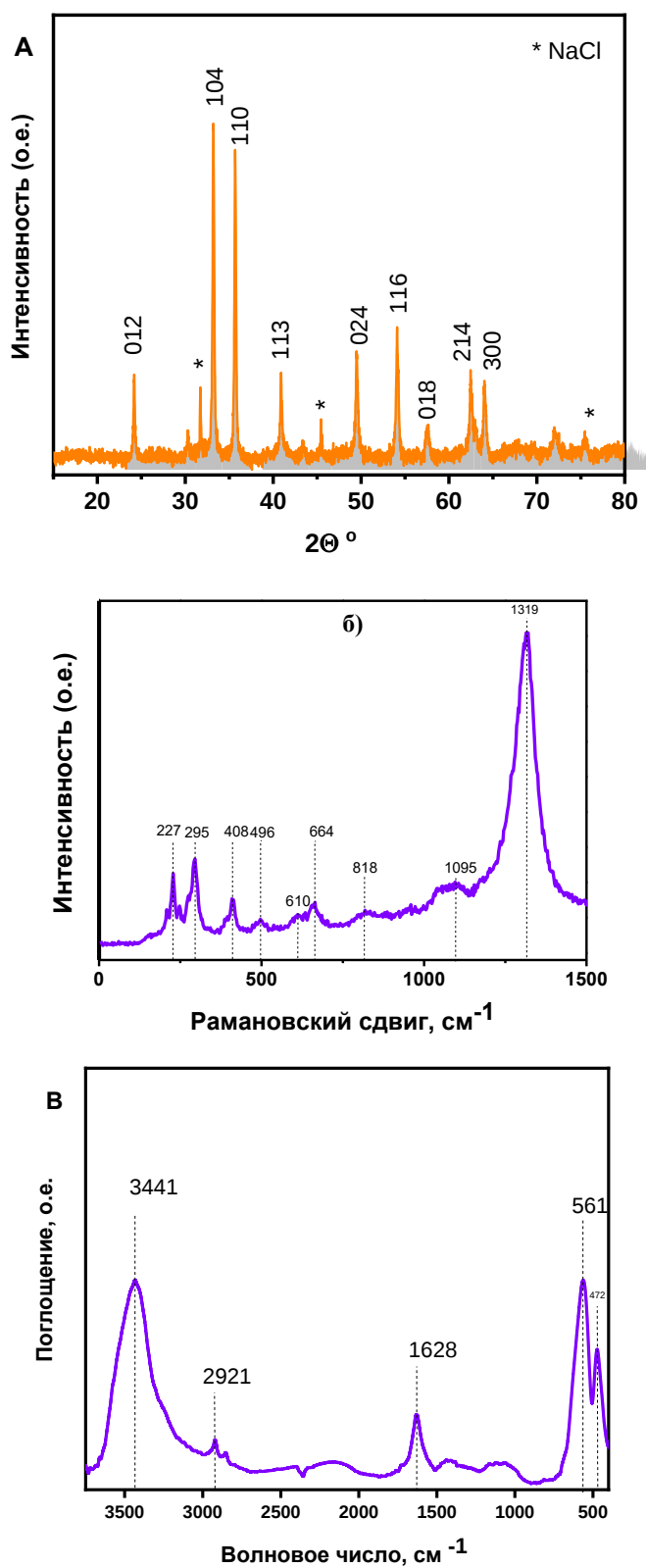


Рисунок 3.3 - А - Рентгенограмма наночастиц гематита; Б - спектры комбинационного рассеяния; В - ИК-спектр наночастиц гематита.

Все наблюдаемые пики можно проиндексировать в соответствии с ромбоэдрической (гексагональной) структурой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пространственная группа: $R\bar{3}c$) с параметрами $a = 0.5034$ нм и $c = 1.375$ нм [233]. Спектр характеризуется пиками при углах 2θ 24.16° , 33.12° , 35.63° , 40.64° , 49.47° , 54.08° и 57.42° , соответствующими плоскостям дифракции 012, 104, 110, 113, 024, 116 и 018. Узкие острые пики указывают на то, что образец является высококристаллическим [235,236]. Также проявляется незначительная примесная фаза NaCl [237]. С помощью уравнения Шерера было установлено, что размер кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 63.9 нм [237].

Для дополнительного уточнения структуры образца снимались спектры комбинационного рассеяния. Спектр показан на рис. 3.3 (Б). На спектре наблюдаются моды при 227, 247, 295, 408, 496, 610 и 1322 см^{-1} , которые соответствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно теории в спектре комбинационного рассеяния ожидается семь фононных мод, а именно две A_{1g} (227 и 496 см^{-1}) и пять E_g (247 , 295 , 408 и 610 см^{-1}) [239]. Как видно из спектров комбинационного рассеяния, в наших образцах все пики соответствуют типичным наблюдаемым частотам для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако наблюдались некоторые сдвиги из-за различий в размерах и форме частиц. Интенсивная мода около 1322 см^{-1} приписывается двухмагнонному рассеянию, которое возникает при взаимодействии двух магнонов, созданных на антипараллельных близких спиновых узлах.

На рисунке 3.3 (В) представлен ИК-спектр для образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученный при комнатной температуре. В спектре наблюдаются пики при 3441 , 2921 , 1628 , 561 и 472 см^{-1} . Наличие широкой полосы при 3441 см^{-1} и 1628 см^{-1} , связано с валентными и деформационными колебаниями ОН поверхностного гидроксила молекул воды. Эти группы могут быть поглощены образцами оксида железа из окружающей среды в связи с их мезопористой структурой. Присутствие гидроксильных групп на поверхности гематита играет важную роль в фотокаталитической реакции, так как они могут захватывать фотоиндуцированные дырки и образовывать гидроксильные радикалы. Наличие полос при 561 и 472 см^{-1} соответствует колебательным модам Fe-O [240].

Для Фентон-подобных каталитических процессов наличие в твердой фазе на поверхности катализатора железа в различных состояниях окисления представляется очень важным, поскольку процесс обусловлен переходом железа из +2 в +3 с генерацией высокоокислительных радикалов. Поэтому понимание точного поверхностного состояния является важнейшей задачей, с которой можно справиться благодаря РФЭС. Ниже представлены данные РФЭС. Спектры были откалиброваны по пику углерода и нормированы к энергии 484.6 эВ.

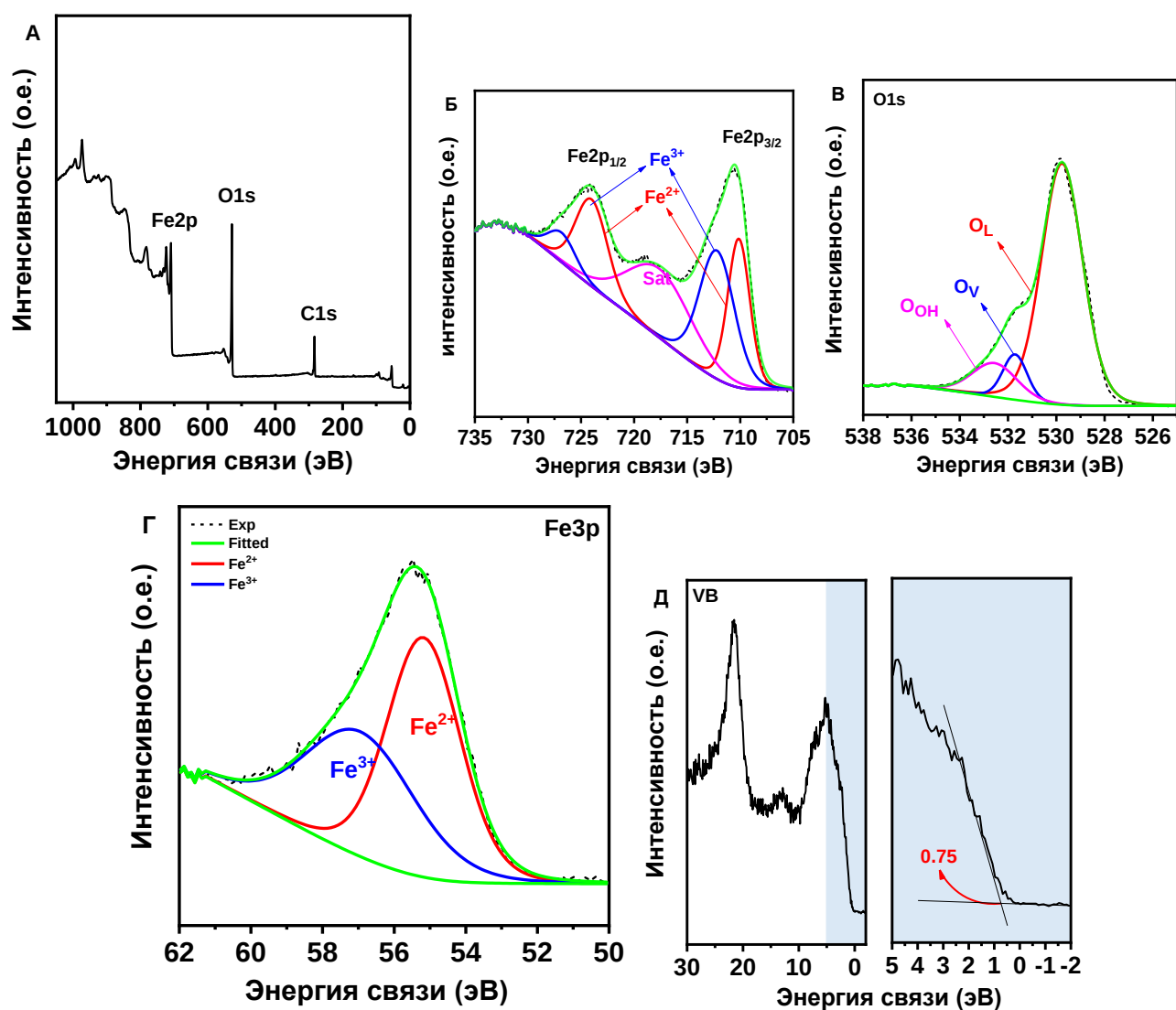


Рисунок 3.4 - РФЭС спектры образца $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. А - обзорный спектр; Б - спектр уровня Fe2p; В - спектр уровня O1s; Г - спектр уровня Fe3p; Д - спектр уровня валентной зоны.

Из обзорного спектра на рис 3.4 (А) видно, что на поверхности нет примесей и присутствуют только железо и кислород. Спектр уровня Fe2p на рисунке 3.4 (Б) представлен после гауссового разбиения. Пик C1s обусловлен случайным углеродом [241]. Два пика при 727,4 и 712,3 эВ являются типичными характерными пиками Fe³⁺ от 2p 1/2 и 2p 3/2 орбиталей [242]. Кроме того, два деконволюированных пика при 724,5 и 710,1 эВ соответствуют Fe²⁺, что может быть обусловлено формированием кислородных вакансий в Fe₂O₃. Генерация в кристаллической решетке кислородных вакансий оставляет два электрона на отсутствующий атом кислорода, что приводит к восстановлению Fe³⁺ в Fe²⁺ [243]. Пик при 718,4 эВ объясняется наличием сателлитных колебательных пиков (обозначенных как «Сат.»). Для более точного определения количественного распределения Fe³⁺ и Fe²⁺ состояний используют обычно спектр уровня Fe3p представленный на рисунке 3.4 (Г). По интегральным площадям двух пиков установлено, что соотношение Fe²⁺: Fe³⁺ на поверхности составляет 1,27. Для подтверждения наличия кислородных вакансий был исследован спектр уровня O1s. Спектры, представленные на рис. 3.4 (В), были деконволюированы с использованием гауссовой аппроксимации. Спектр хорошо описывается суперпозицией трех компонент с центрами при 529,8, 531,7 и 532,6 эВ соответственно. Пик при 529,8 эВ является типичным пиком решеточного кислорода, а пик при 531,7 эВ может быть отнесен к низкокоординированным видам кислорода, адсорбированным на кислородных вакансиях. Пик при 532,6 эВ относится к гидроксильным группам адсорбированных на поверхности молекул H₂O [244].

Результаты РФЭС указывают на совместное присутствие Fe²⁺ и Fe³⁺. Важно, что образующаяся на поверхности окислительно-восстановительная пара Fe²⁺/Fe³⁺ может способствовать ускорению переноса заряда в Fe₂O₃, поскольку Fe³⁺ восстанавливается до Fe²⁺ в процессе гетерогенного Фентон катализа [245]. В работе [246] было показано, что ионы железа с более низкой степенью окисления на поверхности могут быть более активными, чем Fe³⁺. Также в работе [247] говорится, что реакция Фентона с переносом заряда от Fe²⁺ в H₂O₂ происходит

быстрее, чем восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} . Это означает, что на поверхностях с более высокой концентрацией Fe^{2+} реакция переноса электрона с H_2O_2 с образованием радикалов $\cdot\text{OH}$ будет протекать легче, что облегчит окислительно-восстановительный цикл $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и приведет к более высокой каталитической активности в фото-Фентон-подобной деградации родамина Б с помощью H_2O_2 .

Для фотостимулированных каталитических фото-Фентон процессов важно также знать оптические свойства материала. Спектр диффузионного отражения в координатах Гуревича-Кубелки-Мунка, представлен на рис. 3.5 (А). Спектр характеризуется широкой полосой поглощения в области длин волн от 350 до 580 нм (рис. 3.5 (А)). В области от 580 до 750 наблюдается плавное уменьшение коэффициента поглощения. Для определения оптической ширины запрещенной зоны можно использовать соотношение Тауца [248], которое связывает эту величину с поглощением (рис 3.5 (Б)). Согласно этому соотношению, оптическая ширина запрещенной зоны напрямую зависит от коэффициента поглощения и может быть выражена через математическое соотношение, задаваемое уравнением:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

где α - коэффициент поглощения, A - константа, а n может принимать значения 2 (для прямого перехода) или 0,5 (для непрямого перехода). Рассчитанное значение оптической ширины запрещенной зоны составляет 1.87 эВ.

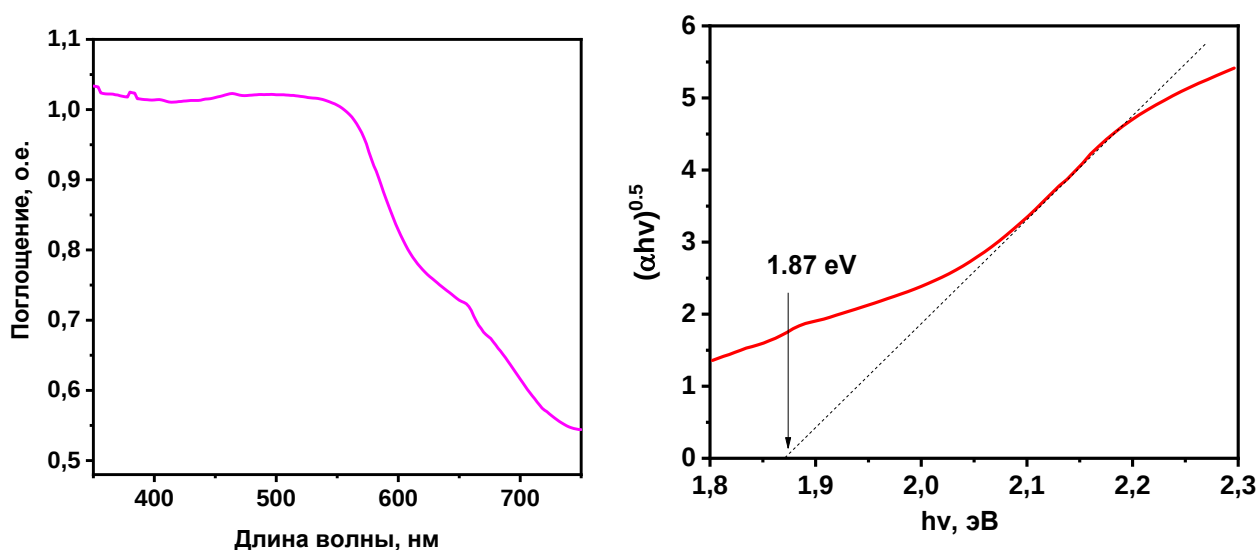
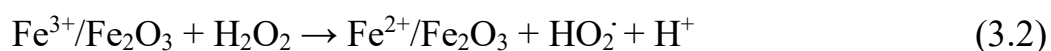


Рисунок 3.5 – А - Спектр поглощения гематита; Б - кривая Тауца для определения ширины запрещенной зоны.

Таким образом, исследование свойств материала показывает, что он может быть использован в качестве катализатора в фото-Фентон подобных процессах деградации загрязнителей. Полученные образцы были исследованы для разложения Родамина Б в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного катализа.

Отдельно были исследованы процессы адсорбции и фотолиза, для разграничения вкладов. При этом степень деградации составила примерно 12.6 и 17.1% за 12 минут соответственно, что говорит о незначительном вкладе этих факторов. Результаты показывают, что Род Б стабилен при облучении светом. Совместное воздействие света и пероксида водорода 0,18 ммоль привело к разложению 52.2 % красителя за то же время. Эффективность разложения при этом, вероятно, возрастает благодаря фотохимическому разложению пероксида водорода и генерации высокоокислительных гидроксильных радикалов.

Было исследовано влияние дозировки катализатора в гетерогенной фото-Фентон-подобной системе. На рисунке 3.6 (А) представлены кинетические кривые фото-Фентон-подобного окисления Род Б, отражающие изменения каталитической активности в зависимости от дозировки катализатора. При этом видно, что добавка катализатора значительно повышает эффективность разложения красителя. Вместе с тем видно, что есть предельная концентрация катализатора, выше которой степень деградации перестает увеличиваться. Оптимальная дозировка катализатора составляла 1 г/л, при которой эффективность разложения составила 99.15 % за 12 минут. Известно, что Fe^{2+} может быть получен восстановлением поверхностного Fe^{3+} при взаимодействии с H_2O_2 в темноте. Однако деградации красителя с помощью H_2O_2 не наблюдалось в темноте (данные не приведены), таким образом, следующий путь генерации Fe^{2+} пренебрежимо мал в реакции:



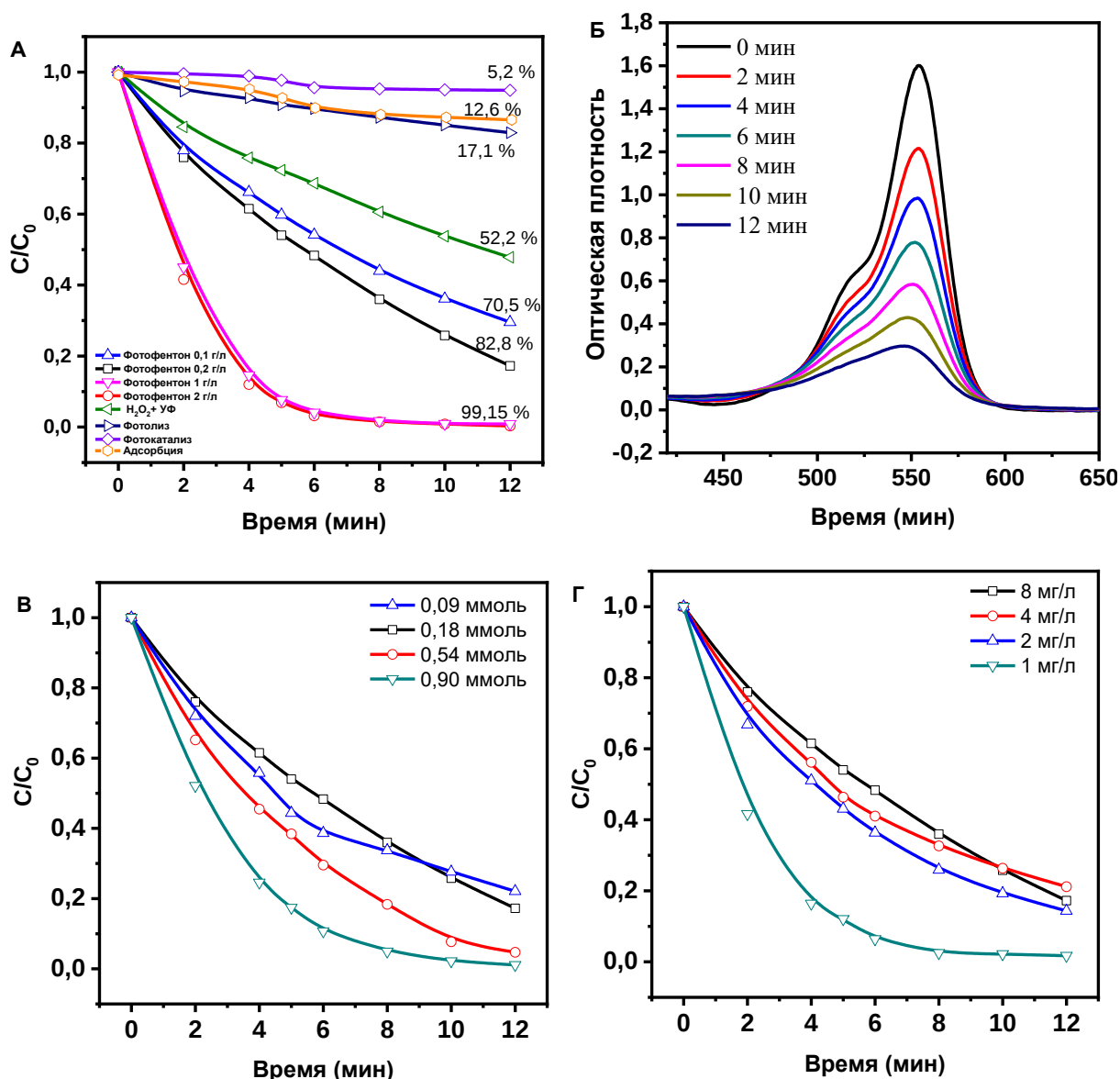
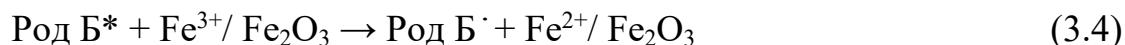


Рисунок 3.6 - А – Кинетические кривые деградации Род Б при различных концентрациях $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C (Род Б) = 8 мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; t = 12 мин), Б – спектры поглощения Род Б при окислении за счет фото-Фентон процесса (C Род Б = 8 мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин), В – влияние концентрации H_2O_2 (C Род Б = 8 мг/л; $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин), Г – влияние концентрации Род Б ($C(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; $C(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин).

Для деградации красителя Род Б на гематите необходимы H_2O_2 и свет. Этот процесс может быть обусловлен гетерогенной фото-Фентон реакцией с окислительно-восстановительным циклом между Fe^{2+} и Fe^{3+} на поверхности катализатора. При этом ход процесса можно представить следующими реакциями:



Таким образом, генерация Fe^{2+} на наночастицах гематита является определяющим фактором для получения радикалов $\cdot\text{OH}$. Вместе с тем, учитывая ширину запрещенной зоны 1,87 эВ, можно ожидать, что использование УФ-видимого источника света должно приводить к активации фотокаталитического эффекта, который также теоретически генерирует высоко-окислительные радикалы. Однако, в фотокаталитическом эксперименте эффективность разложения Род Б не превышает 5%. Низкая фотокаталитическая активность в гематите, как сообщалось ранее, может быть обусловлена низкой подвижностью дырок ($10^{-2} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ С}^{-1}$) и очень высокой скоростью электрон-дырочной рекомбинации (порядка 10 пс) [249]. Исходя из этого, механизмом возможной генерации $\cdot\text{OH}$ в процессе фотокатализа можно пренебречь.

Еще одним возможным вкладом может быть, как сообщалось в литературе, протекание классического гомогенного Фентон катализа, в результате выщелачивания железа в раствор. Однако, хорошо известно, что в нейтральной среде растворимость гематита крайне низкая ($k \approx 3 \times 10^{-42}$ при 25 °С) [250]. Для проверки этого факта был проведен эксперимент по оценке выщелачивания железа в процессе эксперимента. Оценка производилась колориметрическим методом с нитрозо-Р-солью. Результаты показали, что потери от исходной массы катализатора составили 0.17 масс%, а концентрация ионов железа в растворе после процесса не превышала 0.33 мг/л, что свидетельствует о небольшом выщелачивании [251]. Таким образом, вклад классической гомогенной реакции Фентона, обычно протекающей при pH 2–4, также пренебрежимо мал. Это подразумевает, что разложение красителя в основном протекает на поверхности наночастиц гематита. Таким образом, гетерогенная фото-Фентон-подобная реакция является основным путем деградации Род Б.

Было также исследовано влияние концентрации H_2O_2 и концентрации Род В на эффективность разложения. Как видно из рисунка 3.6 (В) увеличение концентрации H_2O_2 повышало эффективность разложения.

Исследование влияния концентрации красителя на эффективность деградации (рис. 3.6 (Г)) показало, что при более низкой начальной концентрации красителя эффективность была выше. Например, при концентрации 8 мг/л 99,2% красителя разлагалось за 12 минут. Увеличение концентрации красителя приводило к снижению активности, возможно, из-за образования большего количества промежуточных продуктов, которые могут занимать активные центры на поверхности катализатора.

Для исследования кинетики процесса окисления Род Б при протекании фото-Фентон-подобного процесса были определены константы скорости. Для этого строились полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления Род Б. Результаты представлены на рисунке 3.7 (А-В).

Эффективность окисления Род Б зависит от различных параметров, в том числе и от начальной концентрации красителя. Для исследования влияния начальной концентрации красителя на эффективность фото-Фентон-подобного процесса в присутствии электрохимически синтезированного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ эксперименты проводились при различных начальных концентрациях Род Б. При этом остальные параметры сохранялись. На рис. 3.7(Б) приведены полулогарифмические кривые при различных начальных концентрациях Род Б. Увеличение начальной концентрации приводит к уменьшению константы скорости в 2,9 раз при одинаковом времени обработки. При постоянных условиях гетерогенного фото-Фентон процесса (постоянное время реакции, концентрация пероксида водорода и катализатора) образуется определенное количество $\cdot\text{OH}$ радикалов. При увеличении концентрации Род Б количество $\cdot\text{OH}$ радикалов, образующихся в результате гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса, остается постоянным и, следовательно, константа скорости и соответственно эффективность удаления Род Б снижается с увеличением концентрации

красителя. Для получения информации о кинетике процесса экспериментальные кривые были аппроксимированы уравнением псевдопервого порядка

$$\ln \frac{C}{C_0} = k_n \cdot t \quad (3.7)$$

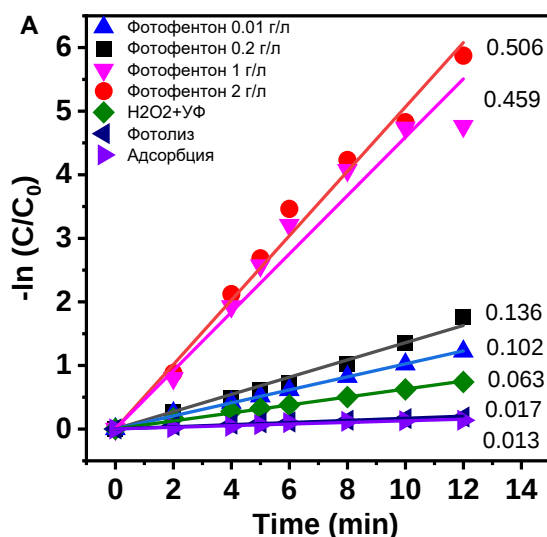
Как видно на графиках зависимости $\ln(C/C_0)$ от времени, константа скорости реакции кинетической модели псевдопервого порядка (k_n) увеличивается в 5 раз с 0,102 до 0,506 мин⁻¹ при увеличении массовой концентрации с 0.1 до 2 г/л катализатора, а увеличение концентрации пероксида водорода с 0.18 до 0.9 ммоль приводит к росту константы скорости в 2.8 раз (рис. 3.8 (А-В)).

Зависимость начальной скорости окисления (r_0) от начальной концентрации Род Б для процесса гетерогенного фото-фентон подобного процесса окисления может быть описана моделью Ленгмюра-Хиншельвуда (уравнения 3.8 и 3.9) [252].

$$r_0 = k_r \frac{K_s \cdot [\text{Род Б}]}{1 + K_s \cdot [\text{Род Б}]} = k_n \cdot [\text{Род Б}_0] \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{k_n} = \frac{1}{k_r \cdot K_s} + \frac{[\text{Род Б}_0]}{k_r} \quad (3.9)$$

где K_s и k_r – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра-Хиншельвуда и кинетическая константа скорости поверхностной реакции, соответственно. K_s и k_r можно рассчитать из графика зависимости $1/k_n$ от $[\text{Род Б}]_0$ для обесцвечивания раствора красителя (рис. 3.9). Значения K_s и k_r составили 0,285 мг·л⁻¹ и 0,529 мг·л⁻¹·мин⁻¹ соответственно.



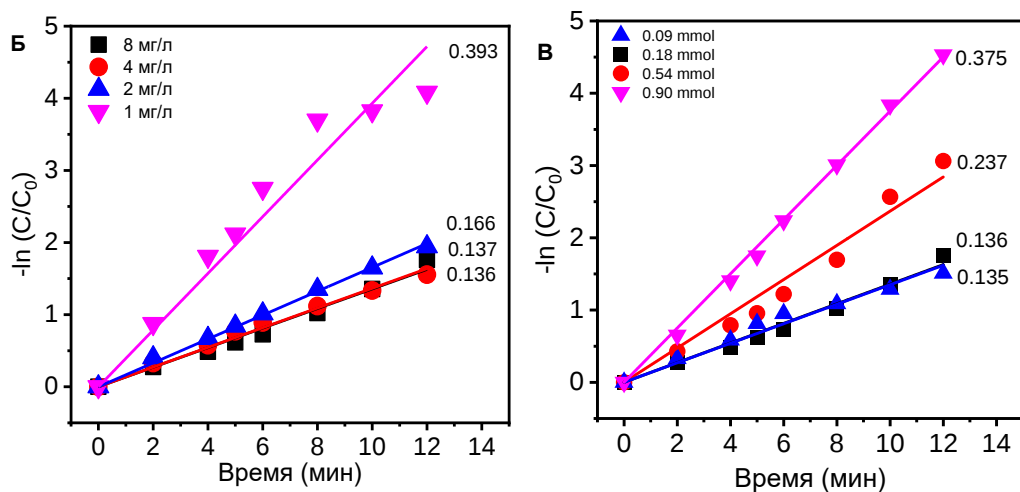
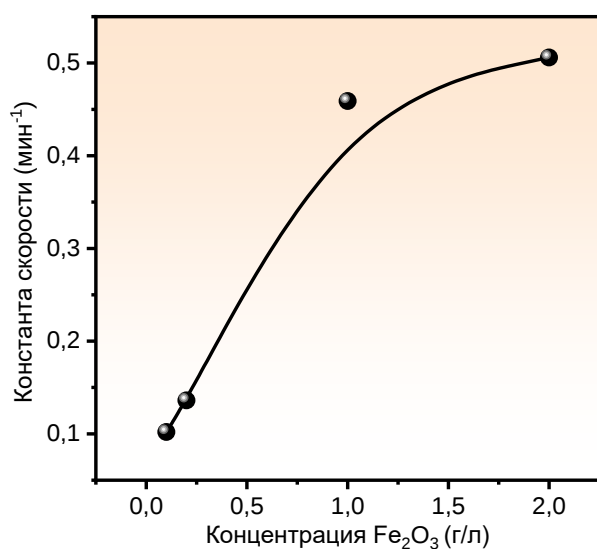
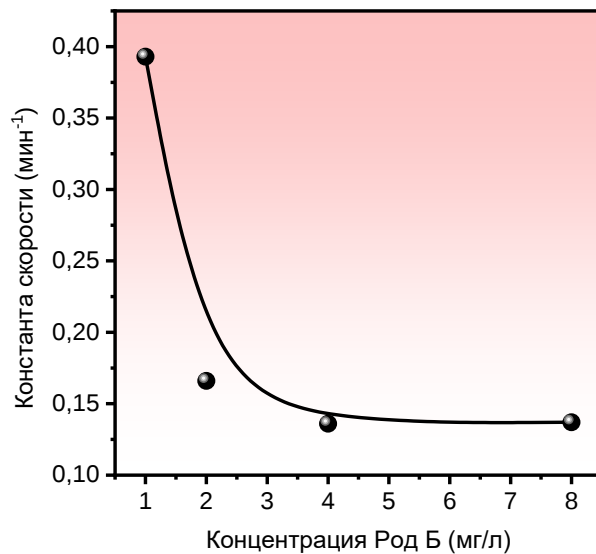


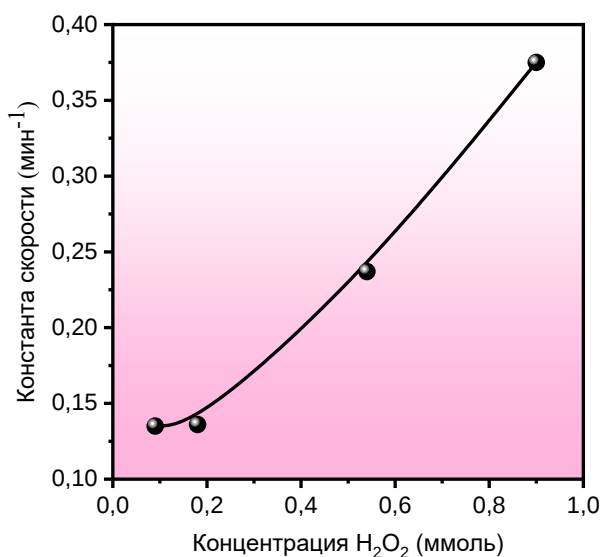
Рисунок 3.7 - Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых. А – для различных процессов окисления Род Б (C (Род Б) = 8 мг/л; $C(H_2O_2) = 0,18$ мМ; $t = 12$ мин), Б – влияние концентрации Род Б и В – влияние концентрации H_2O_2 при окислении за счет фото-фентон процесса ($C(H_2O_2) = 0,18$ мМ; $C(\alpha-Fe_2O_3) = 0,2$ г/л; $t = 12$ мин).



А



Б



В

Рисунок 3.8 - Кинетика деградации красителя: А) влияние концентрации катализатора; Б) влияние концентрации красителя; В) влияние концентрации H_2O_2 ;

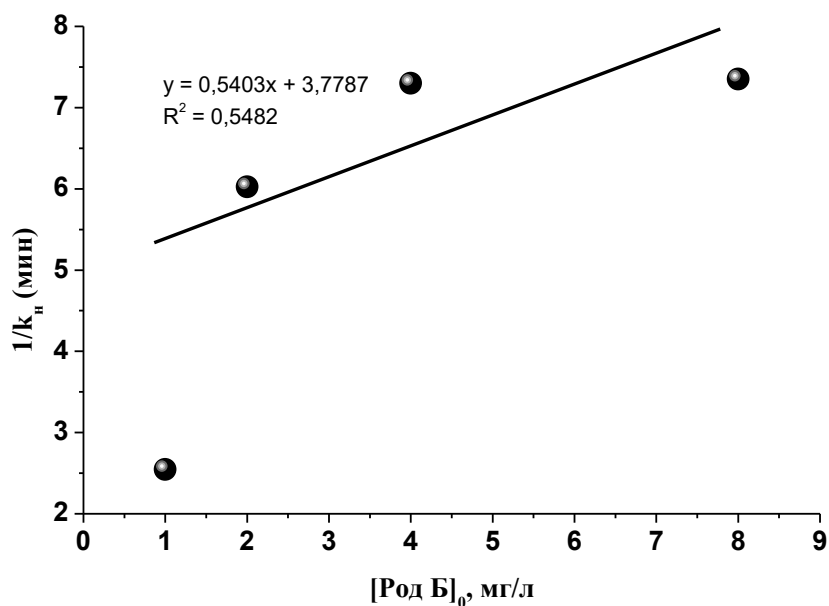


Рисунок 3.9 - Зависимость $1/k_n$ от начальной концентрации Род Б для определения константы адсорбционного равновесия K_s и константы скорости второго порядка k_r для модели Ленгмюра-Хиншельвуда

На рис. 3.10 (А) показана кривая зависимости намагниченности от магнитного поля. Как видно, намагниченность возрастает под действием

приложенного магнитного поля, причем насыщение намагниченности в зависимости от поля не наблюдается вплоть до максимального приложенного магнитного поля. Наночастицы проявляют слабое ферромагнитное поведение с намагниченностью при максимальном приложенном магнитном поле 1 кЭ ($M_{\text{макс}}$) 1,09 эме/г, остаточной намагниченностью 0,2 эме/г и коэрцитивной силой 0,036 кЭ. Это наблюдение аналогично более раннему исследованию [253], где утверждалось, что линейное увеличение намагниченности является вкладом антиферромагнитного ядра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исследование долговременной стабильности катализатора было проведено для системы с наивысшей каталитической активностью после 5 циклов, где наночастицы были отделены магнитным разделением и центрифугированием, промыты дистиллированной водой и повторно использованы (рис. 3.10 (Б)). Результаты показали, что после 5 циклов каталитическая активность незначительно снизилась с 99,15% до 95,2%.

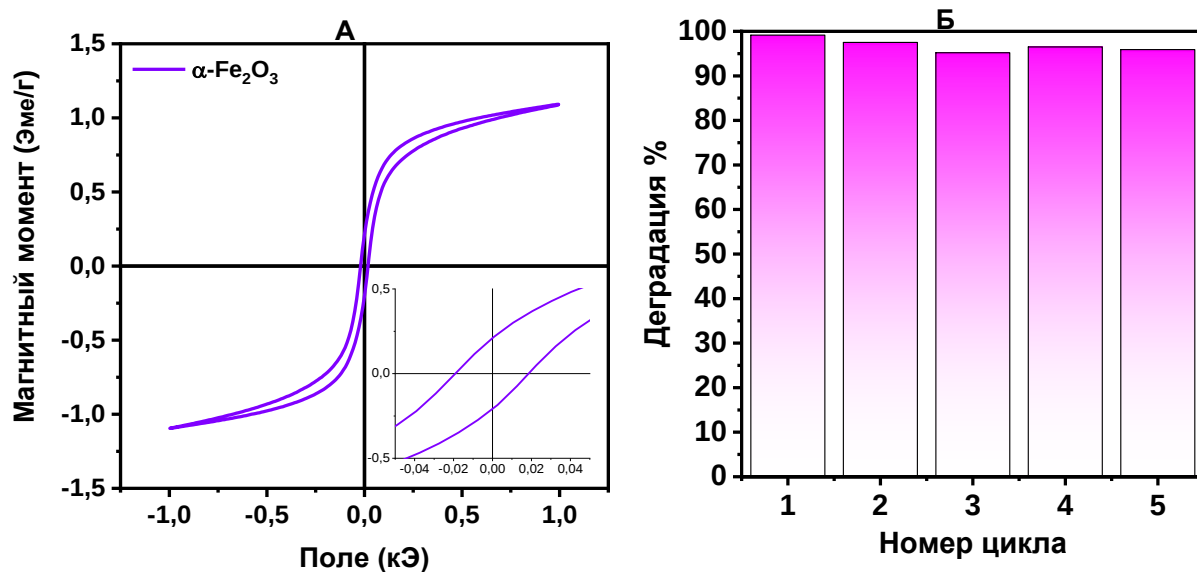


Рисунок 3.10 – А - Петля магнитного гистерезиса; Б - Тест по долговременной стабильности катализатора в процессе фото-Фентон подобного разложения красителя при $C(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1$ г/л; $C(\text{Род Б}) = 8$ мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18$ мМ; $t = 12$ мин.

Вывод по главе 3.1.:

Представлены результаты по синтезу электрохимическим способом из железного шлама наночастиц гематита. Исследование морфологии и структуры показало, что получен высококристаллический фазово чистый нанопорошок с размерами кристаллитов 69 нм. Наночастицы проявляют слабое ферромагнитное поведение. РФЭС анализ показал, что при синтезе на поверхности присутствуют кислородные вакансии, обуславливающие наличие железа в степенях окисления $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ с относительным соотношением 1,27. Результаты исследования деградации Родамина Б в фото-Фентон-подобном процессе показали, что при оптимальных значениях концентрации катализатора, пероксида водорода и красителя достигается высокая скорость деградации $0,506 \text{ мин}^{-1}$ со степенью разложения красителя 99,15% за 6 минут. Показана высокая долговременная стабильность катализатора при 5 повторных циклах использования.

3.2 Синтез α/γ -Fe₂O₃ и исследование его активности в Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б

Смешанно-фазовый оксид железа α/γ -Fe₂O₃ синтезировали методом глицин-нитратного сжигания растворов при варьировании соотношением топлива и окислителя (φ). Глицин широко используется в качестве топлива в глицин-нитратном синтезе наночастиц оксидов металлов методом сжигания [254,255]. Протекающая реакция горения может быть записана в соответствии с уравнением:

$$6\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 20\text{CO}_2 + 14\text{N}_2 + 25\text{H}_2\text{O} \quad (3.10)$$

Коэффициенты ожидаемой реакции были расставлены на основе теории горения [232]. Соотношение топлива и окислителя 0,4 ($\varphi < 1$) было выбрано таким образом, чтобы количество окислителя было избыточным и не требовался атмосферный кислород. Кроме того, было показано, что в ряде систем синтез горением реакционных растворов с избытком топлива ($\varphi > 1$) приводит к образованию чистых металлов [233].

Морфология синтезированных порошков была изучена с помощью СЭМ. Изображения при различных увеличениях приведены на рис. 3.11

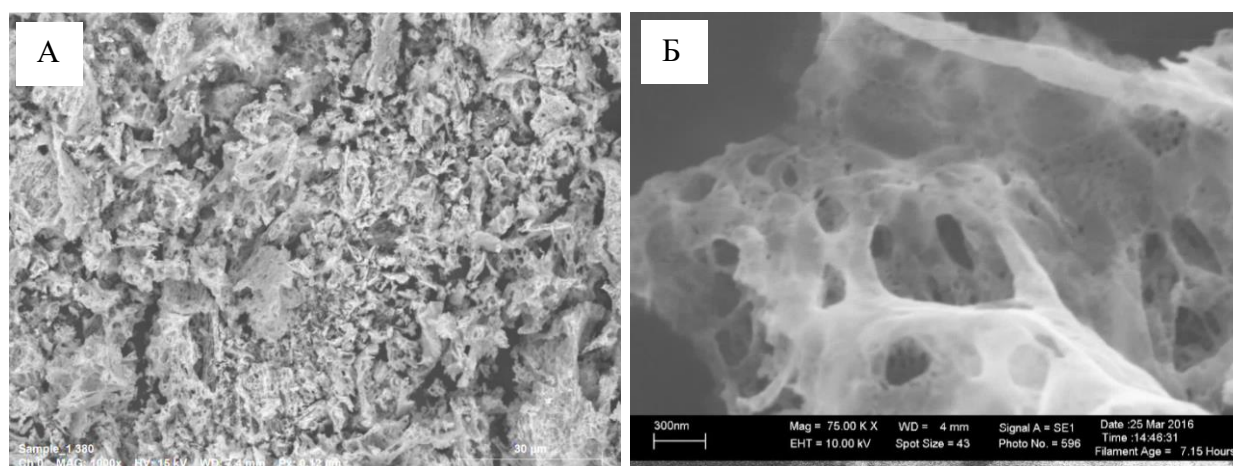


Рисунок 3.11 - А, Б - СЭМ-изображения образцов катализатора при различных увеличениях.

На рис. 3.11 (А) при малом увеличении видно, что порошок имеет характерную для метода горения рыхлую хлопьевидную текстуру с большим

количеством пор. При большом увеличении на рис. 3.11 (Б) видно, что порошок имеет вид крупных субмикронных агломератов костеподобной структуры, спеченных при высоких температурах в процессе синтеза. При этом достаточно четко прослеживаются границы зерен. Видно, что наряду с крупными порами микронного размера присутствует большое количество нанопор.

Из изображений элементного картирования (рис. 3.12) хорошо видно, что атомы железа и кислорода равномерно распределены по исследуемой поверхности.

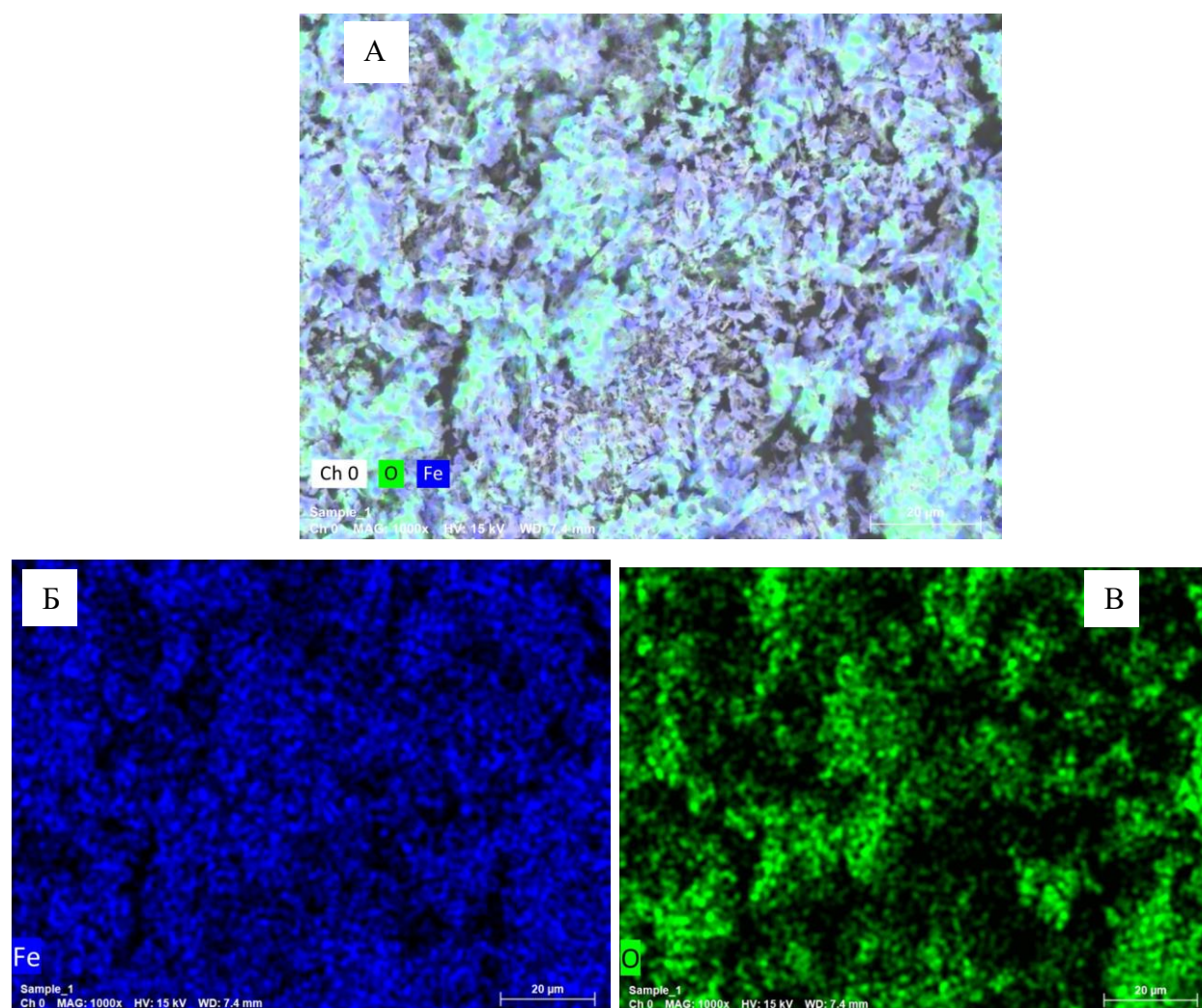


Рисунок 3.12 – А - Элементное картирование выделенной области образцов катализатора; Б – картирование Fe, В – картирование O.

Из литературы известно, что изменение соотношения топлива и окислителя влияет на фазовый состав синтезированного оксида железа [256]. Поэтому

кристаллическая структура порошка была исследована методами РФА и КР. Полученные данные представлены на рис. 3.13 А, Б.

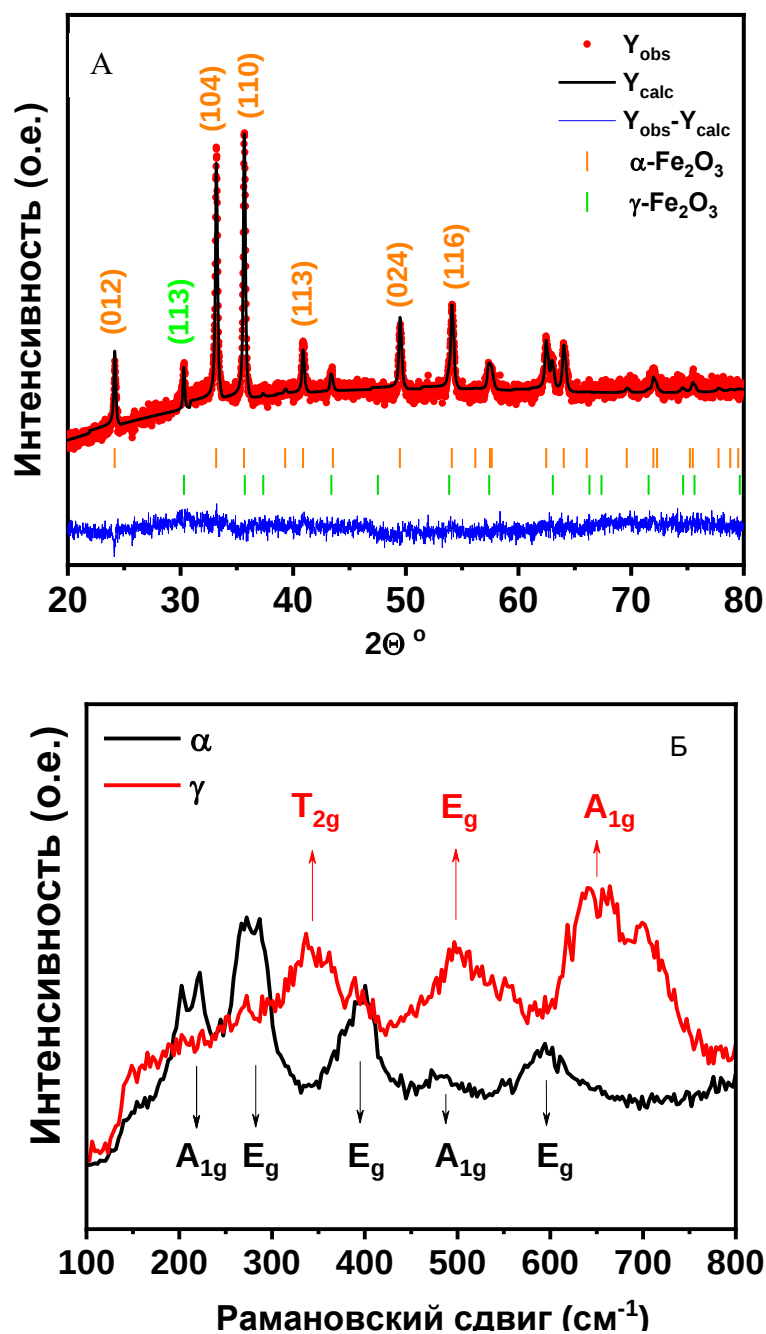


Рисунок 3.13 – А - Графики уточнения Ритвельда для Fe₂O₃. Красные кружки обозначают экспериментальные данные, черная линия — подгоночное значение, синяя линия — разность, оранжевые и зеленые галочки — брэгговские отражения α-фазы и γ-фазы соответственно; Б - Спектры комбинационного рассеяния в различных областях.

На рис. 3.13 (А) представлен рентгенодифракционный спектр образца со структурой, уточненной по методу Ритвельда. Спектр хорошо описывается двумя

фазами, а именно $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой и пространственной группой R-3c (код 98-006-6756) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с кубической структурой и пространственной группой Fd-3m (код 98-024-7036). Количественная фазовая оценка, проведенная по методу Ритвельда, показала, что в качестве основной фазы присутствует $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (79,6 мас. %), а $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствует в количестве (20,4 мас. %). Наличие фонового шума свидетельствует о высокой доле аморфного Fe_2O_3 в образце. Факторы достоверности проведенного уточнения, представленные в таблице 3.1, свидетельствуют о хорошем качестве подгонки.

Таблица 3.1 - Результаты количественного определения фаз и уточнения Ритвельда для Fe_2O_3

		Образец	
Фазы		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
вес. %		79.6	20.4
Пространственная группа		R-3c (№ 167)	F d -3m (№227)
Кристаллическая структура		Гексагональная	Кубическая
Параметры решетки	a (Å)	5.0339	8.3421
	c (Å)	13.742	-
Объем ячейки	V (Å ³)	301.57	580.53
Факторы достоверности проведенного уточнения	R _{эксп}	1.5628	
	R _w	1.7091	
	R _p	1.3556	
	Пригодность описания GOF	1.1961	
	L _{Vol} - IB (нм)	47.4	45.7
Размер кристаллита			

Полученная функция Двойного Фойгта была использована для расчета средневзвешенного размера кристаллитов (L_{Vol-IB}) по уравнению Шеррера. Было установлено, что средний размер кристаллитов α -фазы составил 47,4 нм, а γ -фазы – 45,7 нм.

Полиморфы оксида железа α - и γ -фаз также различимы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния, полученные с двух различных участков образца, представлены на рис. 3.13 (Б). Черной линией показаны два класса рамановских активных мод гематита в диапазоне от 200 до 800 см^{-1} . Наличие характерных полос A_{1g} при 221 и 491 см^{-1} и полос E_g при 239, 287, 401 и 605 см^{-1} соответственно, относится к основным полосам гематита. Низкочастотные моды (200-300 см^{-1}) были отнесены к колебаниям атома Fe, а полосы от 400 до 650 см^{-1} - к колебаниям атома O [257-260]. Красной линией на рисунке 3.13 Б показаны три активные фононные моды комбинационного рассеяния при 365 см^{-1} (T_{2g}), 511 см^{-1} (E_g) и 700 см^{-1} (A_{1g}), характерные для маггемита. Спектр хорошо согласуется с ранее опубликованными в литературе данными для маггемита [241,261,262].

Поверхностные состояния, как было сказано выше, играют ключевую роль для гетерогенного фото-Фентон-подобного катализа, поэтому поверхность была исследована методом РФЭС. Полученные результаты представлены на рис. 3.14. При широком панорамном сканировании были обнаружены пики C 1s, O 1s и Fe 2p, что свидетельствует об отсутствии примесей. (рис. 3.14 (А)). Пик C1s обусловлен случайным углеродом [241,262,264]. Спектр высокого разрешения Fe 2p после деконволюции с аппроксимацией гауссовых пиков показан на рис. 3.14 (Б). Видно, что спектр хорошо описывается суперпозицией 6 пиков. Два пика при 726.1 и 712.5 эВ являются типичными характерными пиками Fe^{3+} на орбиталях $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ [265]. Кроме того, два деконволютивных пика при 723.9 и 710.5 эВ соответствуют Fe^{2+} , что может быть связано как с присутствием в структуре магнетита, который достаточно трудно отличить от маггемита методами РФА и КР, так и с образованием кислородных вакансий в структуре.

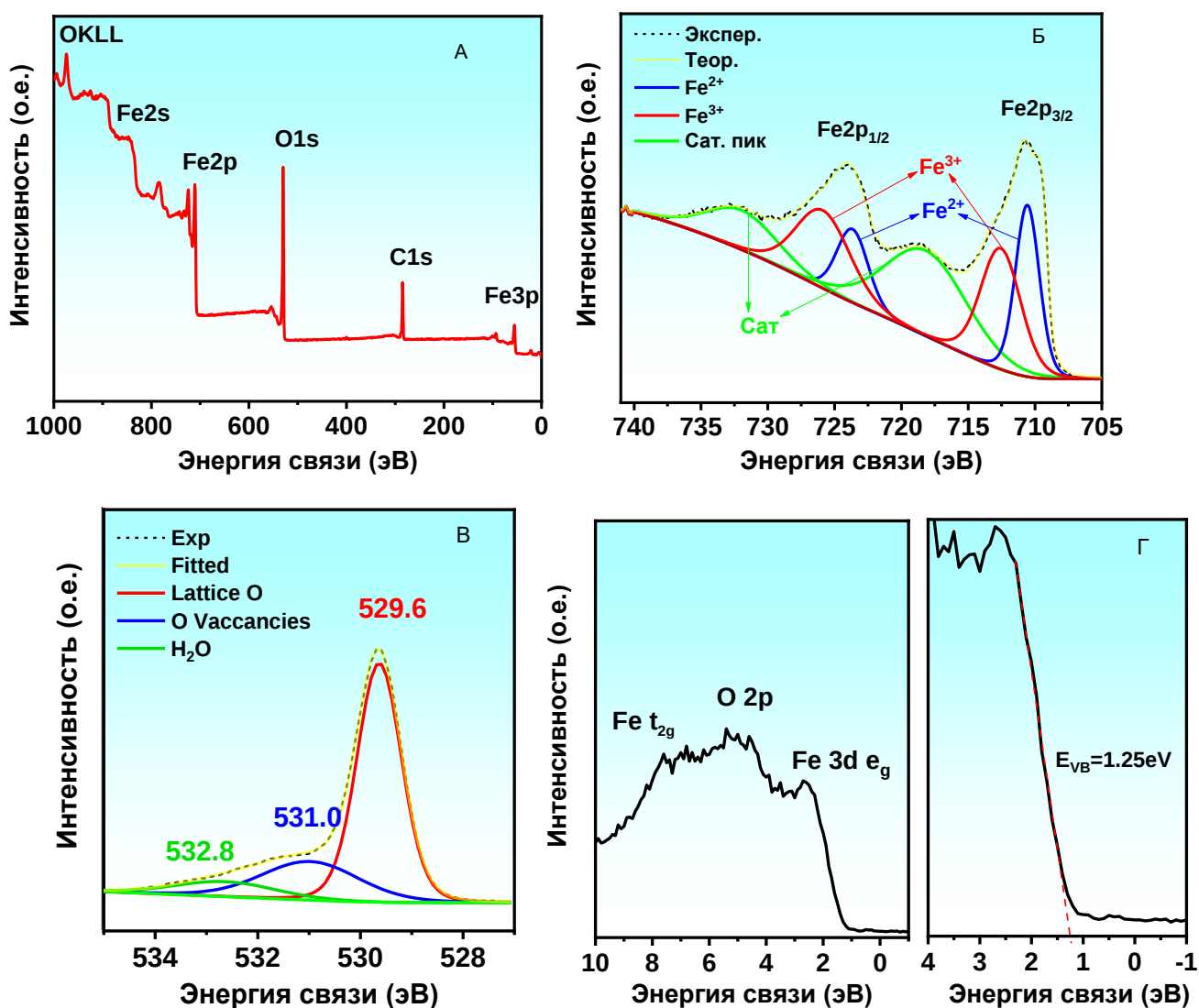


Рисунок 3.14 – РФЭС-спектры свежеприготовленного катализатора α/γ -Fe₂O₃: А - обзорный спектр; спектры уровней: Б - Fe 2p; В - O 1s; Г – валентной зоны.

При образовании кислородных вакансий в кристаллической решетке на один отсутствующий атом кислорода приходится два электрона, что приводит к восстановлению Fe³⁺ до Fe²⁺ [243]. Генерация кислородных вакансий характерна для метода высокотемпературного горения [266]. Два пика деконволюции при 732,1 и 718,3 эВ объясняются наличием их сателлитных колебательных пиков (обозначены "Сат."). Из сравнения интегральных площадей пиков Fe³⁺ в Fe²⁺ было установлено, что их соотношение составляет 60:40%.

Для подтверждения наличия кислородных вакансий был изучен спектр уровня O1s. На рис. 3.14 (В) показаны спектры O1s после деконволюции с

аппроксимацией гауссовых пиков. Спектр хорошо описывается суперпозицией трех компонент с центрами 529,6, 531,0 и 532,8 эВ соответственно. Пик при 529,6 был типичным пиком кислорода в решетке, а пик при 531,0 эВ можно отнести к низкокоординированным формам кислорода, адсорбированным на кислородных вакансиях. Пик при 532,8 эВ был отнесен к гидроксильным группам адсорбированных на поверхности молекул H_2O [244].

Результаты РФЭС свидетельствуют о совместном присутствии Fe^{2+} и Fe^{3+} , и о том, что присутствие Fe^{2+} не связано с наличием магнетита в структуре, что подтверждает результаты рентгенодифракционного анализа и анализа комбинационного рассеяния. Важно, что образующаяся на поверхности окислительно-восстановительная пара $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ может ускорять перенос заряда в Fe_2O_3 , поскольку Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} при гетерогенном Фентон-подобном катализе [245].

Анализ области валентной зоны РФЭС (ВЗ) является мощным инструментом для понимания электронной структуры материала. На рис. 3.14 (Г) показан спектр РФЭС (ВЗ) в области энергий связи 0–10 эВ. Спектр ВЗ является результатом гибридизации атомных орбиталей $\text{Fe}3d$ и $\text{O}2p$ [267] и, по-видимому, может быть описан тремя полосами, что согласуется с ранее опубликованными результатами [268] и соответствует состояниям $\text{Fe}3d$, например, сильно гибридизованным с $\text{O}2p$ и несвязанным $\text{O}2p$, а в характеристике С преобладают состояния связи орбиталей $\text{O}2p$ и $\text{Fe } t2g$. На рис. 3.14 (Г) показано, что максимум валентной зоны (ВЗм) находится на 1,25 эВ ниже уровня Ферми.

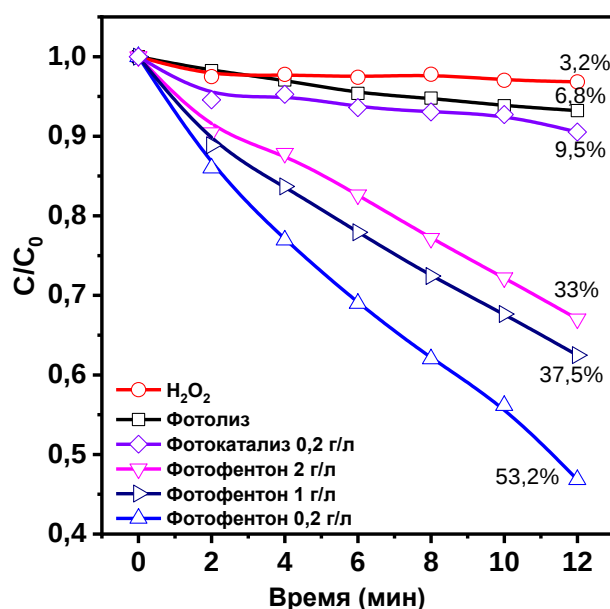
Каталитическая активность двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ была изучена на примере окисления красителя Род Б в различных условиях. На рис. 3.15 показано характерное изменение спектров поглощения Род Б при обработке в течение 12 минут.

Изменение каталитической активности образца $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде кинетических кривых окисления Род Б представлено на рис. 3.15А. При использовании гетерогенной Фентон-подобной системы с применением катализаторов $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Род Б медленно разлагается и после 12-минутной

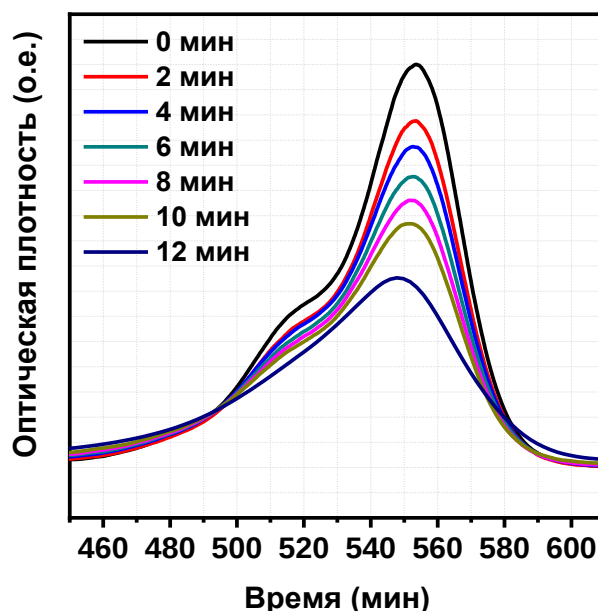
обработки составляет 4%. Использование облучения УФ-видимым светом приводит к значительному ускорению процесса окисления Род Б. Облучение светом оказывает двойное действие на гетерогенную систему: окисление красителя непосредственно перекисью водорода при облучении светом и ускорение образования гидроксильных радикалов в результате разложения H_2O_2 в присутствии катализатора [269,270]:



Результаты исследований по характеристике поверхности и определению фазовых составляющих катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ показало, что на поверхности находятся только Fe^{3+} , которые являются менее активными для разложения H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов за счет гетерогенного Фентон-подобного процесса. Каталитическая активность при окислении Род Б в присутствии $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и H_2O_2 в данном случае, может быть связана также за счет с поверхностными реакциями Fe^{3+} с пероксидом водорода.



А



Б

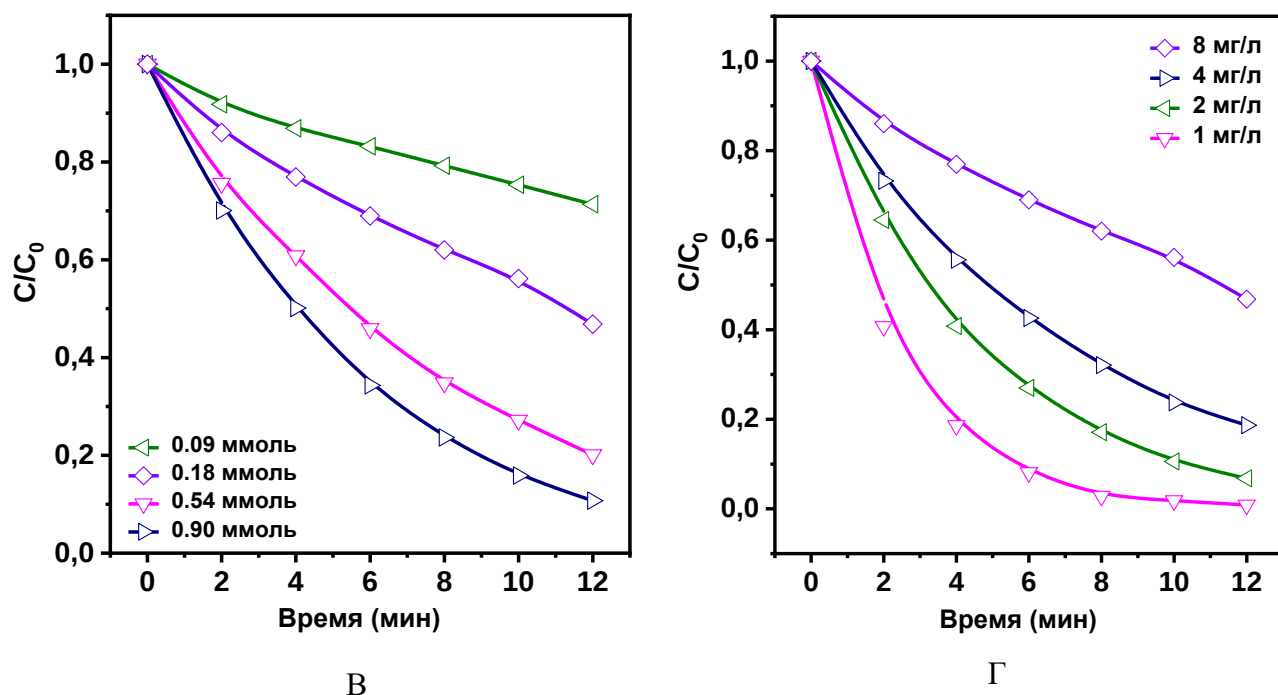


Рисунок 3.15 - Кинетические кривые разложения Род Б: А - влияние концентрации катализатора ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(H_2O_2) = 0,18 \text{ мМ}$; $t = 12 \text{ мин}$), Б - спектры поглощения Род Б при окислении в фотофентоновском процессе ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$, $C(H_2O_2) = 0,18 \text{ мМ}$, $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ г/л}$, $t = 12 \text{ мин}$), В – концентрации H_2O_2 ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$, $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$) при фотодеградации по Фентону, Г - концентрации Род Б ($C(H_2O_2) = 0,18 \text{ мМ}$; $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$).

Влияние концентрации H_2O_2 , дозы катализатора и концентрации Род Б на разложение также показано на рис. 3.15. Увеличение концентрации H_2O_2 (рис. 3.15 (В)) повышало активность разложения. В литературе показано, что только увеличение концентрации H_2O_2 до 15 мМ приводило к снижению эффективности разложения из-за неблагоприятного расхода избытка H_2O_2 , обусловленного эффектом улавливания свободных радикалов [271,272]. Наибольшая эффективность была достигнута при дозировке катализатора 0,2 г/л. (рис. 3.15 (А)). Снижение активности при избытке катализатора связано с блокированием проникновения света и активных участков на поверхности катализатора. Исследование влияния концентрации красителя на эффективность разложения (рис. 3.15 (Г)) показало, что чем ниже начальная концентрация, тем выше

эффективность. При концентрации 1 мг/л 99. 2% красителя разлагается за 12 минут. Снижение активности с увеличением концентрации красителя может быть связано с образованием большего количества промежуточных продуктов, которые могут занимать активные центры на поверхности катализатора.

Для подбора оптимальных условий окисления Род Б за счет фото-Фентон подобного процесса были определены степени обесцвечивания раствора. На рис. 3.16 представлены зависимости степени обесцвечивания раствора от начальной концентрации красителя и концентрации пероксида водорода. Как видно из рис. 3.16 (А) увеличение концентрации пероксида водорода от 0,09 до 0,9 моль приводит к увеличению степени обесцвечивания раствора Род Б от 28 до 89%. Максимальное значение степени обесцвечивания раствора Род Б наблюдалось при концентрации пероксида водорода 0,9 ммоль и содержании 0,2 г α/γ -Fe₂O₃ в качестве катализатора. Уменьшение степени обесцвечивания раствора красителя с повышением содержания α/γ -Fe₂O₃ связано с затруднением проникновения УФ-света в толщу раствора, что приводит к уменьшению скорости генерирования гидроксильных радикалов [251].

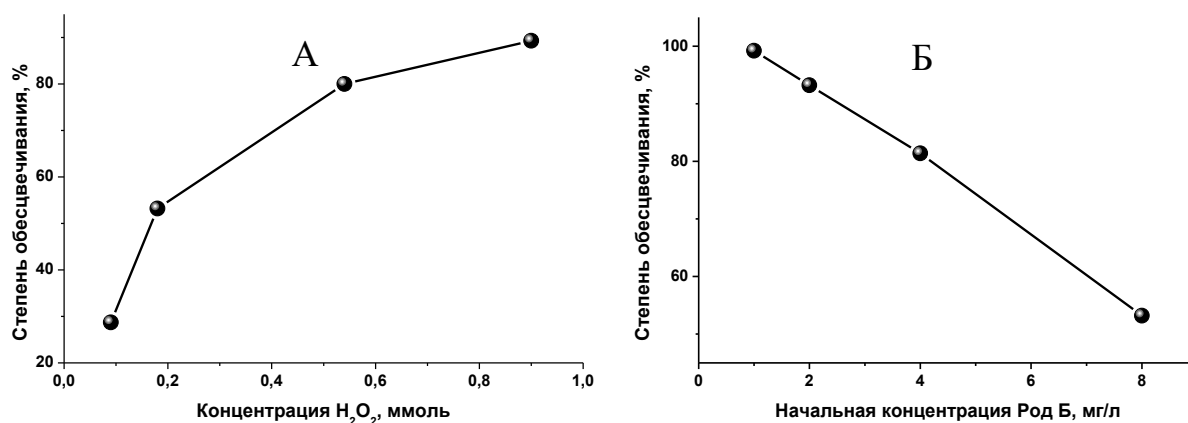


Рисунок 3.16 - А - Зависимость степени обесцвечивания раствора Род Б от концентрации пероксида водорода; Б - начальной концентрации красителя ($C(\alpha/\gamma$ -Fe₂O₃) = 0,2 г/л; $t = 12$ мин)

Кинетические закономерности окисления Род Б при реализации фото-Фентон-подобного процесса на смешаннофазовом α/γ -Fe₂O₃ связаны с протеканием

параллельных и последовательных реакций как на поверхности катализатора, так и в объеме раствора [273]. Основным окисляющим агентом в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе является гидроксильный радикал. Поэтому, для определения элементарной скорости реакции окисления Род Б на поверхности α/γ -Fe₂O₃ в присутствии пероксида водорода и облучения УФ-светом может быть использовано следующее выражение:

$$-\frac{dC_{\text{Род Б}}}{dt} = k \cdot C_{\text{ОН}} \cdot C_{\text{Род Б}} + \sum K_{\text{ОХ}_i} C_{\text{ОХ}_i} C_{\text{Род Б}} \quad (3.14)$$

где $C_{\text{ОХ}_i}$ - концентрация окисляющих агентов, образующихся на поверхности α/γ -Fe₂O₃ при каталитическом разложении пероксида водорода за счет протекания реакций фото-Фентон-подобного процесса. Как было указано ранее гидроксильный радикал является основным окисляющим агентом в гетерогенном фото-Фентон-подобном процессе и поэтому выражение для определения скорости окисления Род Б может быть переписано следующим образом:

$$-\frac{dC_{\text{Род Б}}}{dt} = k \cdot C_{\text{ОН}} \cdot C_{\text{Род Б}} \quad (3.15)$$

Концентрация гидроксильных радикалов при протекании реакции разложения пероксида водорода на поверхности железосодержащих катализаторов быстро достигает стационарного состояния. Исходя из этого, можно предположить, что в объеме раствора в каждый определенный момент времени концентрация гидроксильных радикалов является постоянной. Учитывая это, выражение для определения элементарной скорости для реакции окисления Род Б может быть упрощено и записано в следующем виде, что соответствует модели псевдопервого порядка:

$$-\frac{dC_{\text{Род Б}}}{dt} = k_{1\text{каж}} \cdot C_{\text{Род Б}_t} \quad (3.16)$$

где $k_{1\text{каж}}$ - кажущаяся константа скорости, $C_{\text{Род Б}_t}$ - концентрация Род Б в определенный момент времени.

Скорость окисления Род Б по модели реакции псевдо-второго порядка определяли с использованием следующего выражения [274]:

$$-\frac{dC_{\text{Род Б}}}{dt} = k_{2\text{каж}} \cdot C_{\text{Род Б}_t}^2 \quad (3.17)$$

Для изучения кинетики окисления Род Б за счет фото-Фентон процесса использовались низкие начальные концентрации. Уравнение, которое описывает скорость реакции окисления Род Б гидроксильными радикалами, генерируемыми в ходе протекания фото-Фентон-подобного процесса на поверхности $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, по модели псевдопервого порядка может быть представлено в следующем виде:

$$\ln D = \ln D_0 - k_{1\text{каж}} \cdot t \quad (3.18)$$

где, D – оптическая плотность раствора Род Б в момент времени t , D_0 – начальная оптическая плотность раствора Род Б. Оптические плотности раствора Род Б были в данном случае использованы исходя из пропорциональной зависимости концентрации раствора красителя и его оптической плотности.

Для определения скорости реакции окисления Род Б по модели псевдо-второго порядка с использованием оптической плотности было использовано следующее уравнение:

$$\frac{1}{D} - \frac{1}{D_0} = k_{2\text{каж}} t \quad (3.19)$$

На рис. 3.17 представлены полулогарифмические кривые окисления Род Б при протекании фото-Фентон-подобного процесса на поверхности $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от содержания катализатора (рис. 3.17 (А)), от концентрации Род Б (рис. 3.17 (Б)) и концентрации пероксида водорода (рис. 3.17 (В)).

Значение величин константы скорости окисления Род Б для модели псевдо-первого порядка приведены на каждой соответствующей кривой. Рассчитанные значения константы скорости для модели псевдовторого порядка приведены на рис. 3.18, где представлена зависимость $1/C$ от времени для окисления Род Б при различных его начальных концентрациях.

Подходящую модель для определения скорости окисления Род Б в фото-Фентон подобном гетерогенном процессе подобрали с использованием регрессионного анализа экспериментальных данных, приведенных на рис. 3.17 (А) и рис. 3.18. Полученные данные приведены в таблице 3.2.

Коэффициент R^2 , определенный по данным рис. 3.17 (А), лежит в интервале от 0,9960 до 0,9992, а по результатам рис. 3.18 – в интервале от 0,9158 до 0,9991.

Среднее значение R^2 для модели псевдопервого порядка составляет 0,99, а для модели псевдовторого порядка – 0,97. Полученные данные показывают, что окисление Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса на поверхности смешаннофазового $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ удовлетворительно можно описать как моделью псевдопервого порядка, так и моделью псевдовторого порядка. Исходя из того, что среднее значение R^2 для модели псевдопервого порядка приближается к единице в большей степени, в дальнейшем мы для описания кинетики реакции использовали модель псевдопервого порядка.

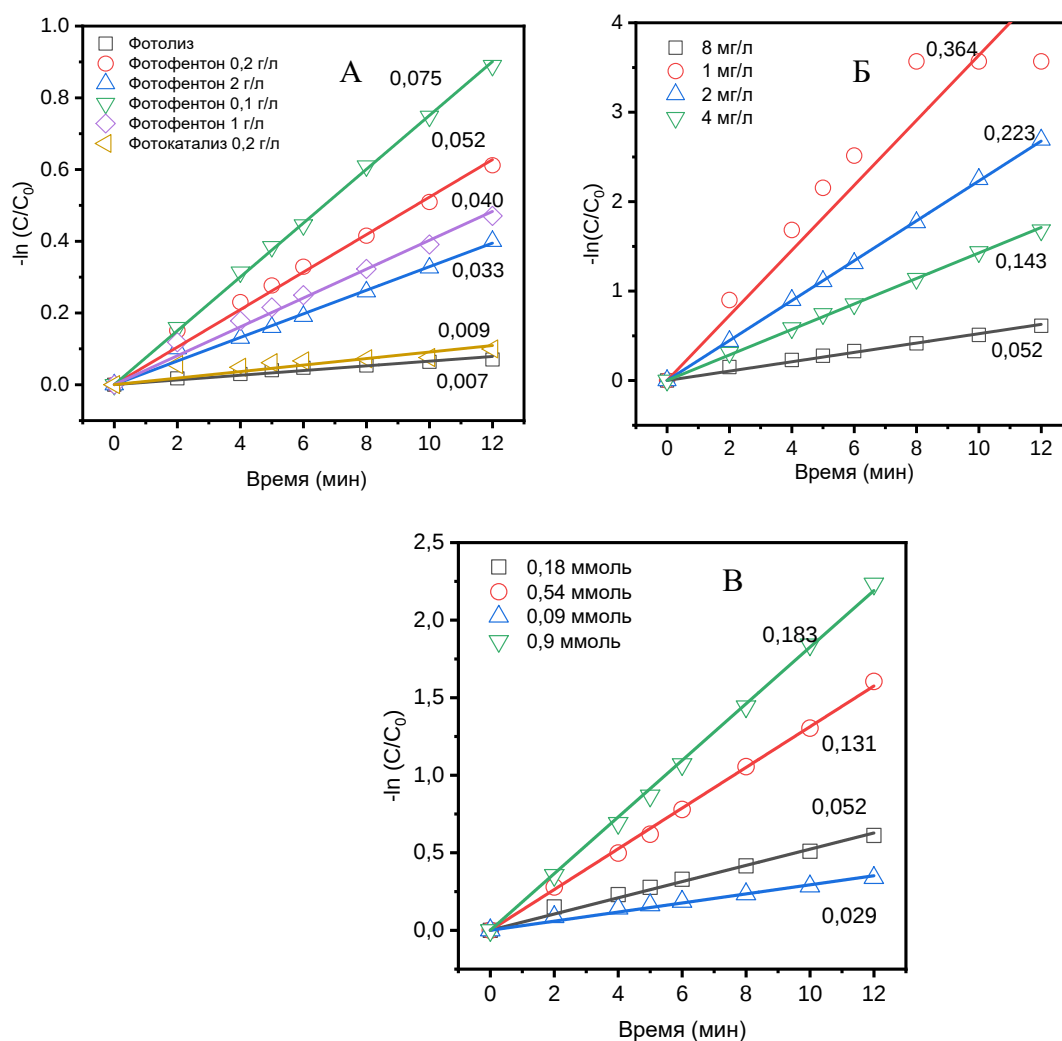


Рисунок 3.17 - Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых. А – влияние содержания катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C (Род Б) = 8 мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; t = 12 мин), Б – влияние концентрации Род Б ($C(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин) и В – влияние концентрации H_2O_2 (C (Род Б) = 8 мг/л; $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин).

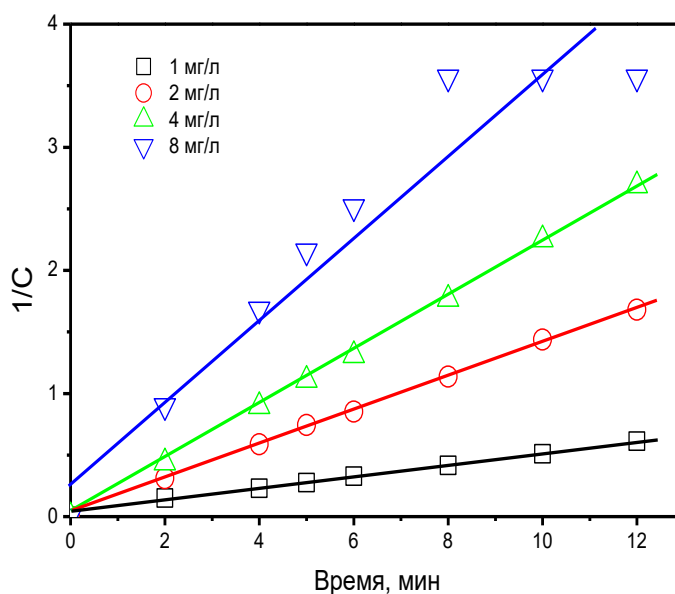


Рисунок 3.18 - Зависимость обратной концентрации от времени для окисления Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон процесса ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18 \text{ мМ}$; $C(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$).

Таблица 3.2 - Влияние начальной концентрации красителя на значение величин констант скорости окисления Род Б, определенные по моделям псевдопервого и псевдовторого порядков.

Концентрация Род Б, мг/л	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка	
	$k_1, \text{мин}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{л} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	R^2
1	0,364	0,99	0,224	0,99
2	0,223	0,99	0,224	0,99
4	0,143	0,99	0,139	0,92

На рис. 3.19 представлено изменение константы скорости в зависимости от концентрации пероксида водорода, начальной концентрации Род Б и содержания $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Изменение как концентрации пероксида водорода (рис. 3.19А), так и концентрации катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворе оказывает существенное влияние на протекание гетерогенного Фентон-подобного процесса окисления Род Б,

связанное с образование гидроксильных радикалов в растворе, что влияет на константу скорости и скорость реакции.

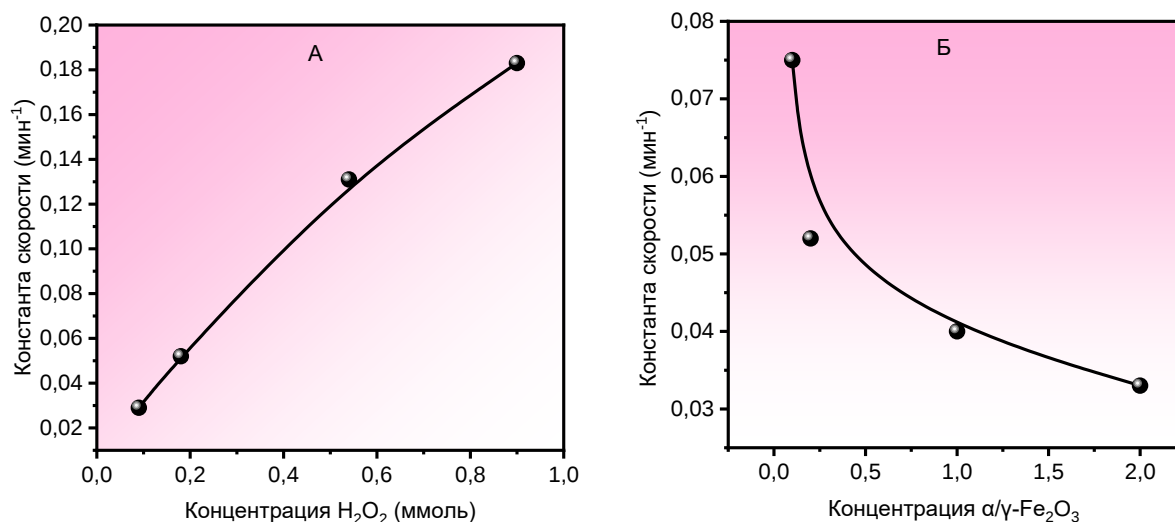


Рисунок 3.19 - Кинетика деградации красителя: А - влияние концентрации H_2O_2 (С (Род Б) = 8 мг/л; $\text{C}(\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ = 0,2 г/л; t = 12 мин); Б - влияние концентрации катализатора (С (Род Б) = 8 мг/л; $\text{C}(\text{H}_2\text{O}_2)$ = 0,18 мМ; t = 12 мин;).

Значение константы скорости окисления Род Б, соответственно и скорость реакции, зависит также от содержания катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в растворе. Снижение константы скорости с увеличением количества катализатора связано с возможной агломерацией наночастиц $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ за счет слипания и уменьшением активных центров.

На рис. 3.20 показаны результаты переработки катализатора и его магнитные свойства. Извлечение отработанного катализатора осуществлялось методом магнитной сепарации. На рис. 3.20 (А) видно, что образец демонстрирует долговременную стабильность. После пятикратного использования активность катализатора снизилась на 5%. Однако важно также исследовать выщелачивание ионов железа в раствор в фото-Фентон-подобном процессе. После каждого цикла мы определяли содержание ионов железа в растворе колориметрическим методом с нитрозо-Р-солью [275]. Результаты показали, что концентрация Fe^{2+} после окончания процесса составила 330 мкг/л.

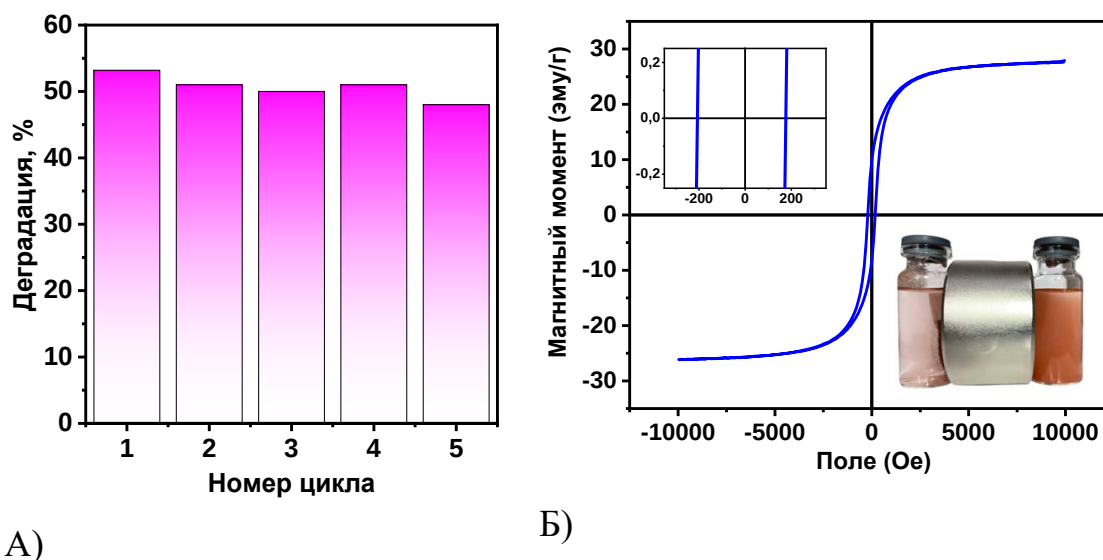


Рисунок 3.20 – А - Результаты долговременной стабильности катализатора (С(Род Б) = 8 мг/л; $C(H_2O_2) = 0,18$ mM; $t = 12$ мин); Б - петля магнитного гистерезиса для смешанного α/γ - Fe_2O_3 .

Петля магнитного гистерезиса (МН), измеренная при комнатной температуре, показана на рисунке 3.20 (Б). При комнатной температуре образец является ферромагнитным. Петля имеет явный гистерезис, при этом коэрцитивная сила (H_c) составляет 383.2 Э, вектор намагниченности (M_s) – 28.6 эме/г, а интенсивность остаточной намагниченности (M_r) – 9.7 эме/г, как показано на рисунке 3.20 (Б). На вставке к рис. 3.20 (Б) показана фотография процесса магнитной сепарации. Для наглядности представлен образец, состоящий только из фазы α - Fe_2O_3 . Наличие в структуре катализатора маггемита значительно облегчает задачу извлечения использованного катализатора для его повторного использования, благодаря хорошим магнитным свойствам.

Вывод по главе 3.2.:

Продemonстрирован гетерогенный фото-Фентон-подобный процесс деградации Род Б с высокой эффективностью на катализаторе смешанной фазы α/γ - Fe_2O_3 . α/γ - Fe_2O_3 получили сжиганием глицин-нитратных прекурсоров при соотношении топливо-окислитель 0,4 ($\varphi < 1$). При этом был синтезирован порошок состава 80% α - Fe_2O_3 /20% γ - Fe_2O_3 с размерами кристаллитов 47,4 и 45,7 нм соответственно.

РФЭС-анализ показал, что на поверхности наряду с ионами Fe^{3+} присутствуют ионы Fe^{2+} в количестве до 40%, что обусловлено наличием кислородных вакансий. Оптимизация фото-Фентон-подобного процесса деградации Род Б показала, что снижение концентрации красителя с 8 до 1 мг/л, увеличение концентрации H_2O_2 с 0,09 до 0,90 ммоль и уменьшение массовой загрузки с 2 до 0,2 г/л приводит к увеличению каталитической активности. При оптимальной эффективности за 12 мин процесса достигается 99,2% деструкции. Показано, что pH среды не влияет на каталитическую активность $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Катализатор со смешанной фазой 80% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 20% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не показал явного снижения эффективности разложения в течение пяти последовательных циклов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что катализатор на основе смешанной фазы $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является очень перспективным катализатором, обладающим магнитной разделяемостью, и подходящим кандидатом для практического применения при очистке сточных вод, содержащих красители.

3.3 Синтез Fe_3O_4 и исследование его активности в фотостимулированном Фентон-подобном процессе окисления красителя Родамина Б

Нами для использования в качестве катализаторов в фото-Фентон подобном процессе окисления Род Б были синтезированы наночастицы Fe_3O_4 электрохимическим методом. Морфология образцов была охарактеризована с помощью сканирующего электронного микроскопа. Полученные результаты в виде изображений с различных увеличений и гистограммы распределения частиц представлены на рис. 3.21.

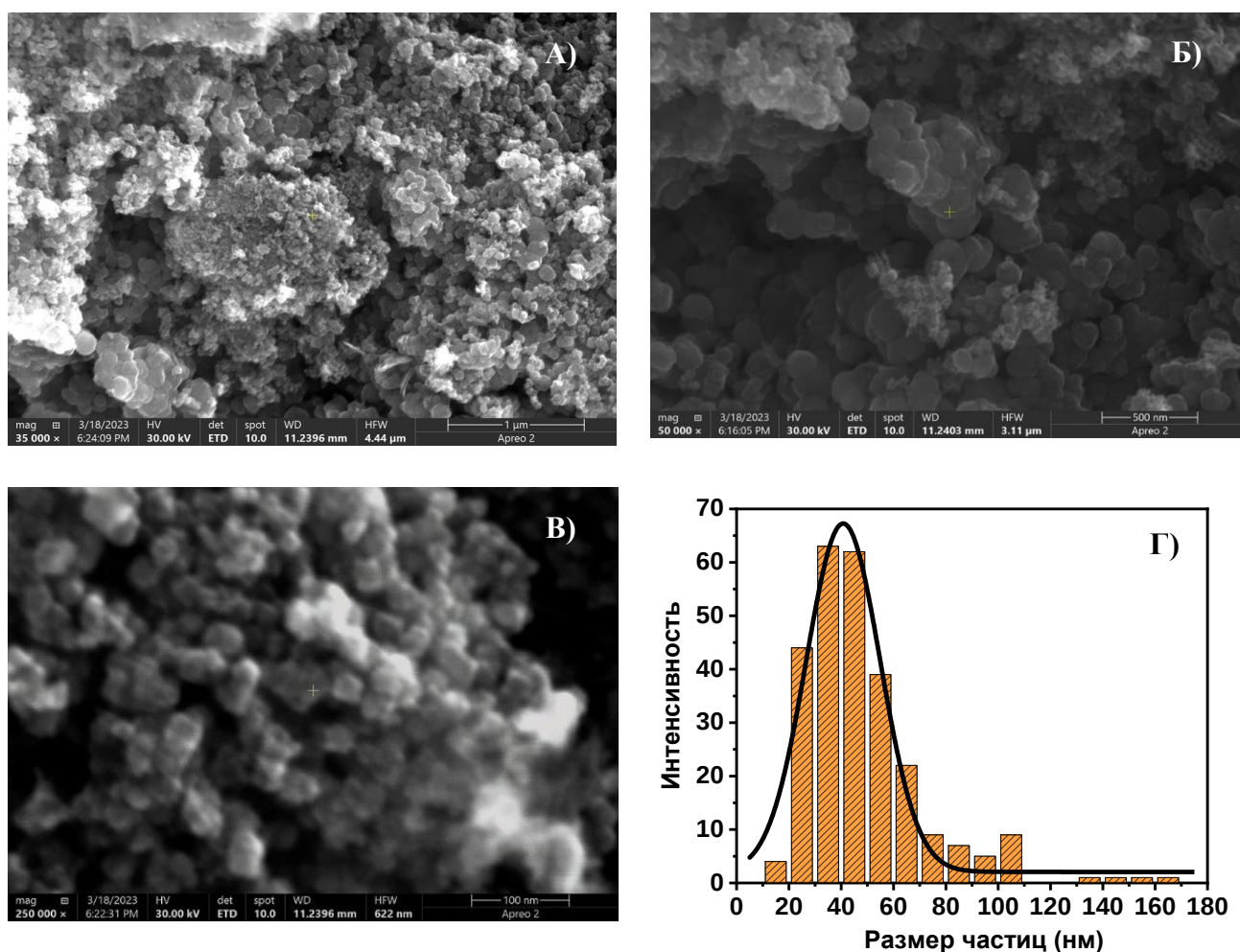
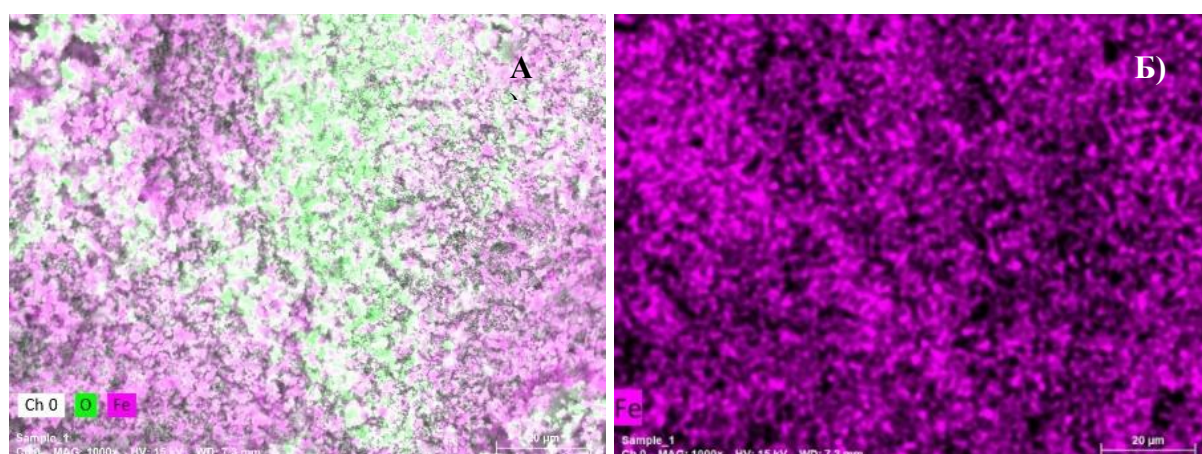


Рисунок 3.21 – А-В - СЭМ изображения наночастиц Fe_3O_4 при различных увеличениях; Г - гистограмма распределения частиц по размерам.

Из СЭМ-изображения видно (рис. 3.21 (А)), что порошок Fe_3O_4 состоит из агломератов отдельных квазисферических наночастиц. Размеры агломератов достигают 2 и более микрон. Наличие агрегатов обусловлено сильно магнитной природой наночастиц. При больших увеличениях на рисунке 3.21 (Б) можно видеть, что агломераты состоят в основном из наночастиц неправильной формы. Имеются также области скопления наночастиц значительно меньшего размера. Гистограмму распределения наночастиц по размерам, представленную на рисунке 3.21 (Г) получали с помощью программы ImageJ как усреднение по 500 частицам из рисунка 3.21 (А). Как видно, образец характеризуется довольно узким распределением наночастиц по размерам (20-60 нм) и в среднем представлен наночастицами размером порядка 40 нм.

Для анализа чистоты и однородности распределения элементов получали СЭМ снимки, которые в режиме ЭДС картирования представлены на рис. 3.22.

Как из общего снимка, так и снимках для отдельных элементов Fe и O (рис. 3.22 (А-В)), можно видеть что по исследуемой области присутствуют как области однородного распределения, так и области обедненные кислородом. Энергодисперсионные спектры показывают присутствие только элементов O и Fe (рис 3.22 (Г)).



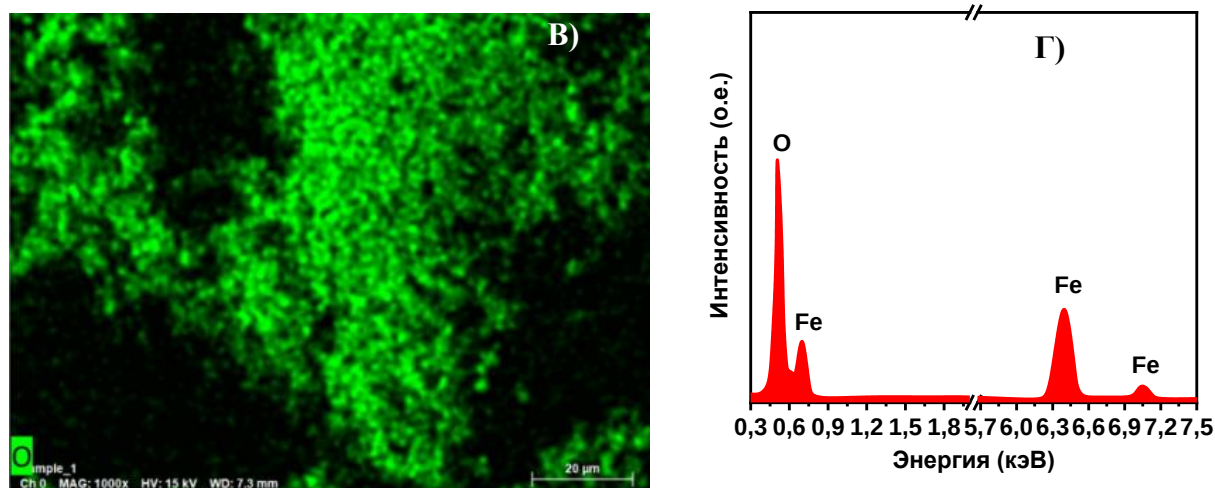


Рисунок 3.22 - Элементное картирование: А - общий снимок; Б, В - элементам Fe и O соответственно; Г - энергодисперсионные спектры образца магнетита.

Полученные образцы электрохимически синтезированного магнетита были исследованы методом рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. На рис. 3.22 (А) показана рентгенограмма магнетита, нормализованная по интенсивности дифракционного пика (311).

На дифрактограмме имеются шесть дифракционных пиков при $2\theta = 30.1^\circ$, 35.5° , 43.1° , 53.5° , 57.0° и 62.6° соответственно, которые соответственно можно отнести к (220), (311), (400), (422), (511) и (440) дифракции кубической кристаллической решетки Fe_3O_4 шпинельного типа (JCPDS No. 65-3107) [276]. Уширение линий на рентгенограмме указывает на то, что частицы очень малы. Размер кристаллитов рассчитывался по уширению линии (311) отражения. Значение FWHM было получено с помощью лоренцевской аппроксимации, а средний размер кристаллитов D , рассчитанный по уравнению Шеррера:

$$D = 0.94 \times \lambda / \beta \times \cos \theta \quad (3.20)$$

составил около 14 нм, где λ представляет собой длину волны рентгеновского излучения Cu-K α (0.15406 нм), β представляет собой полную ширину на полувысоте (FWHM) в радианах, а θ представляет собой угол дифракции Брэгга.

Отсутствие других дифракционных пиков подтверждает, что происходит образование Fe_3O_4 . Высокие значения сигналов пиков свидетельствуют о хорошей кристалличности полученного магнетита.

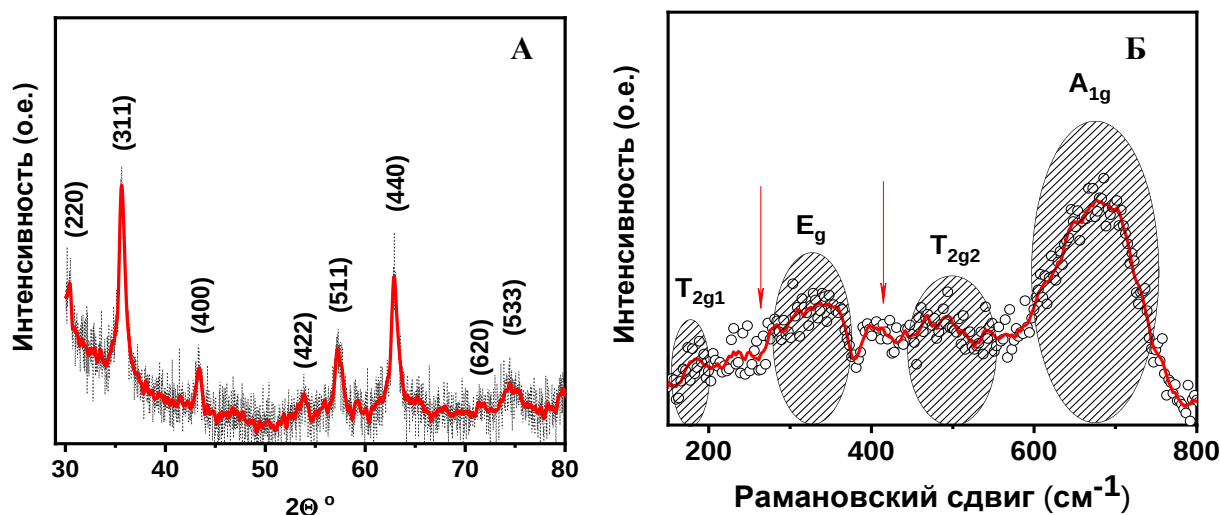


Рисунок 3.23 - Рентгенограмма (А) и КР спектр Fe_3O_4 (Б).

Спектроскопия комбинационного рассеяния используется для уточнения структуры наночастиц и определения фазовой чистоты. Теоретический анализ, основанный на факторно-групповом подходе, предсказывает пять рамановских активных мод A_{1g} , E_g и три T_{2g} и имеет 14 активных мод комбинационного рассеяния ($3A_1 + 3E + 8T_2$) [277]. Из рис. 3.23 (Б) видно, что в спектре магнетита присутствуют четыре из пяти теоретически предсказанных фононных полос при 670, 530, 310 и 190 cm^{-1} , которые относятся к симметриям T_{2g} , E_g и A_1 соответственно. Однако, за исключением пика при 670, остальные пики выражены слабо. Наличие пиков при 298 и области 410-420 cm^{-1} , по данным некоторых исследований, свидетельствует о начале окисления [277,278]. Наличие широких пиков в области 720, 500 и 350 cm^{-1} свидетельствует о присутствии в структуре фазы маггемита. Высокая нестабильность Fe_3O_4 на воздухе приводит к частичному окислению магнетита до маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), в результате чего образуется структура ядро-оболочка, где толщина окисленного слоя зависит от размера частиц [279].

На рис. 3.24 представлены РФЭС спектры электрохимически синтезированного магнетита.

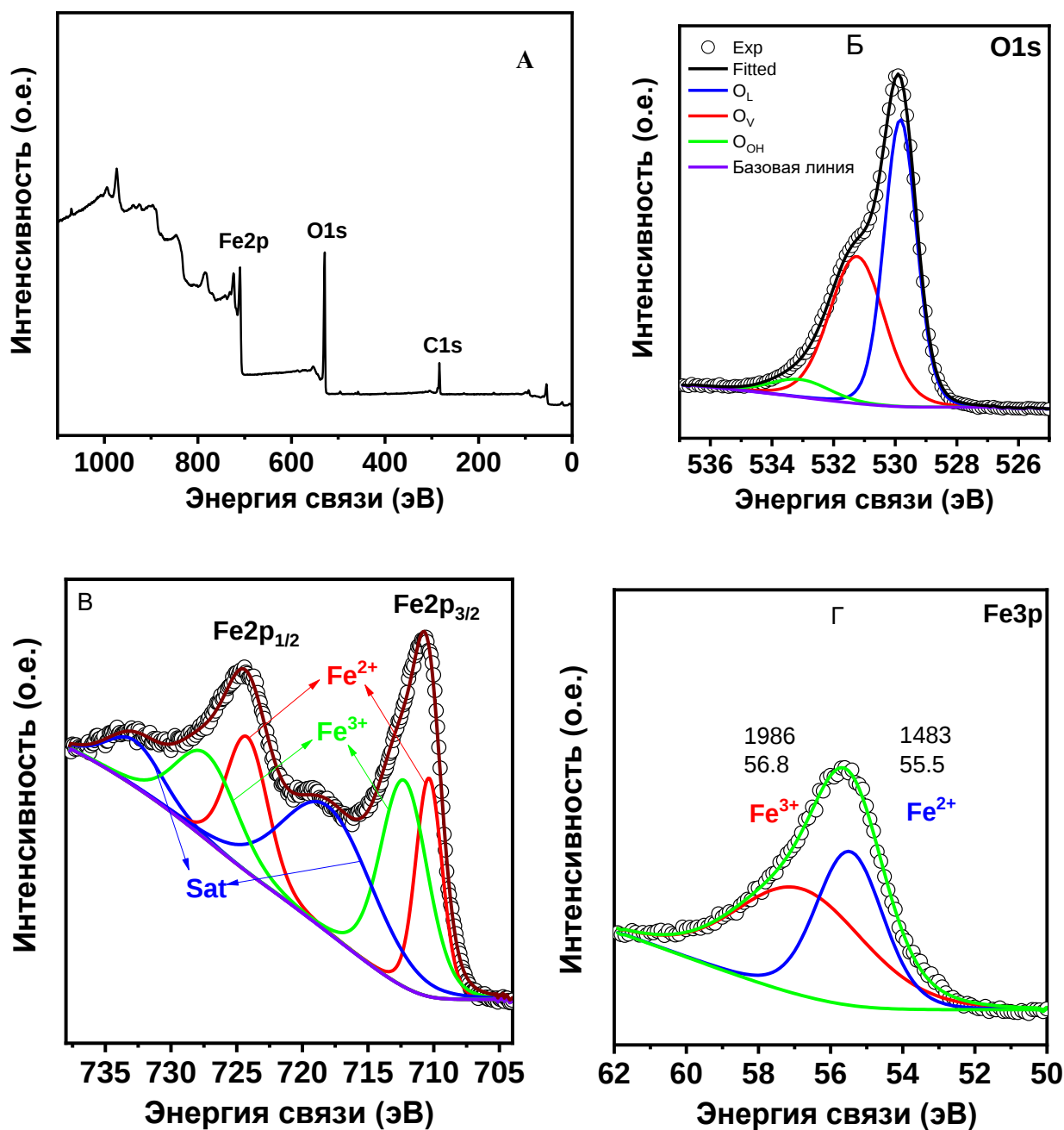


Рисунок 3.24 - РФЭС-спектры свежеприготовленного магнетита Fe_3O_4 : А - полные спектры; Б - спектры остоного уровня О 1s; В - Fe 2p; Г - Fe 3p.

Обзорный РФЭС-спектр, представленный на рис. 3.24 (А), демонстрирует наличие углерода, кислорода и железа, что указывает на высокую чистоту Fe_3O_4 .

РФЭС-спектр Fe 2p (рис. 3.24 (В)) показывает характерный дублет, расположенный при 710,7 эВ и 724,5 эВ, что соответствует Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2} соответственно. После аппроксимации спектра РФЭС Fe 2p измеренные энергии связывания Fe 2p_{3/2} (Fe 2p_{1/2}) составили 710,4 эВ (724,3 эВ) для Fe²⁺ и 712,4 эВ (727,8 эВ) для Fe³⁺. Наличие сателлитного пика около 718 эВ, нехарактерного для магнетита, вероятно, связано с окислением на воздухе поверхности Fe₃O₄ до γ-Fe₂O₃ во время хранения образца и процедуры анализа РФЭС. Соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ оказалось равным 0,77 для перехода 2p_{3/2} (согласуется со спектром Fe 3p на рисунке 3.24 (Г)), что несколько больше значения 0,5, ожидаемого из стехиометрии Fe₃O₄. Спектр O1s были разделены на два основных пика около 529,8 и 531,3 эВ, которые были приписаны решеточному кислороду (Fe-O) и кислородным вакансиям и/или поверхностным гидроксильным группам (-OH) соответственно. Однако, отклонение соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ от стехиометрии свидетельствует о большей вероятности кислородных вакансий. Пик при 533,3 эВ обусловлен адсорбированной водой.

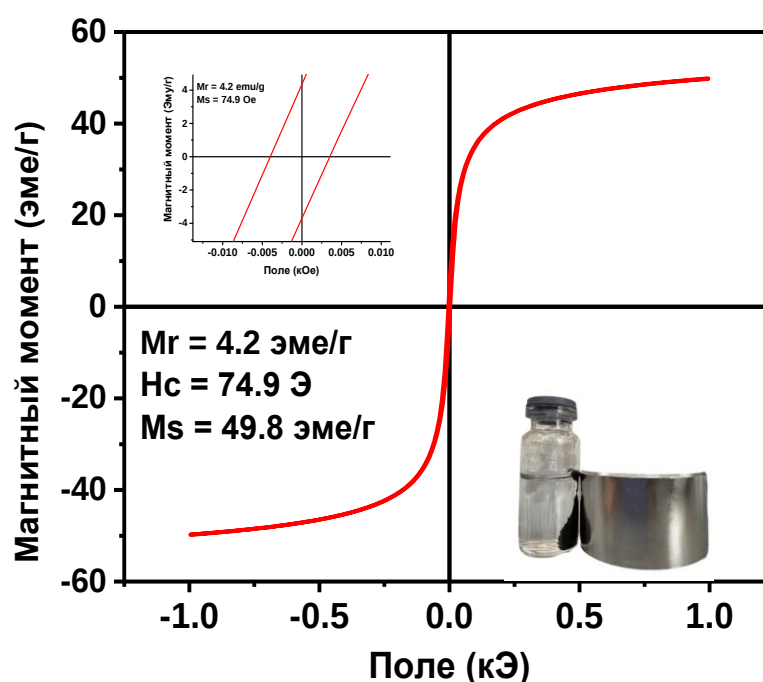


Рисунок 3.25 - Петля магнитного гистерезиса для электрохимически синтезированного магнетита

Рис. 3.25 показывает типичную кривую намагничивания и петлю гистерезиса для наночастиц. При 300 К намагниченность насыщения наночастиц

Fe_3O_4 составляет 49.8 эме/г, что значительно меньше, чем намагниченность объемного магнетита (90 эме/г) и наночастиц размером около 70 нм (70 эме/г), полученных гидротермальным методом. Низкие значения остаточной намагниченности ($M_s = 4.2$ эме/г) и коэрцитивной силы (74.9 Э) свидетельствуют о проявлении суперпарамагнитной (СП) природы наночастиц при комнатной температуре. Возникновение суперпарамагнетизма при комнатной температуре можно объяснить тем, что размер частиц Fe_3O_4 меньше размера одного домена (~54 нм) [280].

Отношение остаточной намагниченности к насыщению $M_r/M_s = 0.08$ указывает на существование межчастичных взаимодействий антиферромагнитной природы, подтверждением чему также служит небольшое смещение петли гистерезиса. Отсутствие насыщения намагниченности при высоких полях также является хорошо известным эффектом из-за малого размера частиц и большой площади поверхности, что приводит к некоторому наклону спинов [281]. Материалы с СП свойствами более предпочтительны для каталитических приложений по нескольким причинам. Во первых, большая площадь поверхности из-за малых размеров частиц, во-вторых, СП материалы практически не проявляют магнитных свойств без приложенного магнитного поля, т.е. они не будут агломерироваться в растворе во время экспериментов [282].

Полученные наночастицы были исследованы при окислении Род Б в процессе гетерогенного фото-Фентон-подобного катализа. Магнетит проявляет низкую каталитическую активность в гетерогенном Фентон-подобном процессе окисления Род Б. Степень обесцвечивания раствора Род Б при использовании $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ составляет примерно 4% (рис. 3.26).

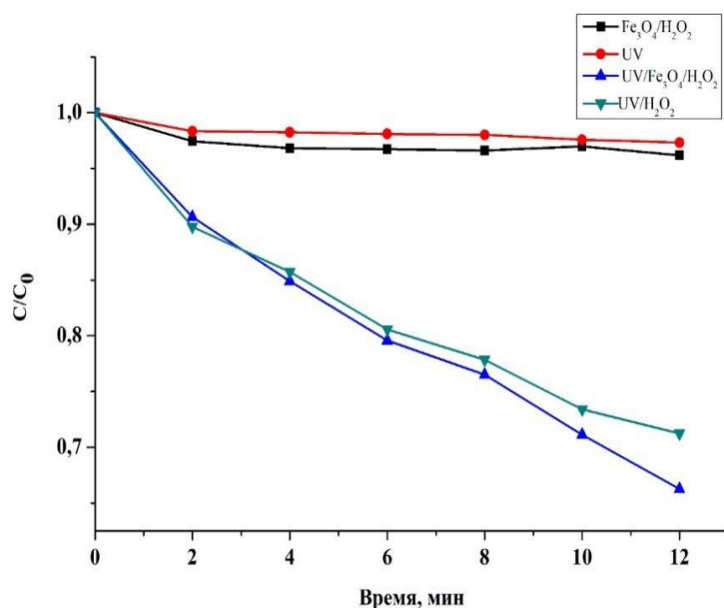


Рисунок 3.26 - Кинетические кривые окисления Род Б при использовании различных процессов ($C_{кр.} = 8$ мг/л; $C(H_2O_2) = 0,18$ mM; $C(Fe_3O_4) = 0,2$ г/л).

Использование УФ-света приводит к существенному увеличению эффективности процесса, как и в предыдущих случаях. Степень обесцвечивания Род Б при окислении за счет гетерогенного фото-Фентон процесса на Fe_3O_4 составляет 36%, а гомогенное окисление за счет фотолиза пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов составляет 29%. Кинетические параметры процесса, рассчитанные с использованием уравнения псевдопервого порядка для различных вариантов окисления Род Б приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Изменение константы скорости и начальной скорости окисления Род Б для различных процессов ($C_{кр.} = 8$ мг/л; $C(H_2O_2) = 0,18$ mM; $C(Fe_3O_4) = 0,2$ г/л)

Вид процесса окисления	Константа скорости, мин ⁻¹	Начальная скорость, мг·л ⁻¹ ·мин ⁻¹	R ²
Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂	0,0023	$9,21 \cdot 10^{-4}$	0,59
УФ	0,0018	$7,47 \cdot 10^{-4}$	0,8222
УФ/H ₂ O ₂	0,0270	$1,0829 \cdot 10^{-2}$	0,9707
Fe ₃ O ₄ /H ₂ O ₂ /УФ	0,0325	$1,30 \cdot 10^{-2}$	0,9907

Как видно из данных таблицы 3.3, окисление Род Б протекает интенсивнее при использовании системы фото-Фентон с катализатором Fe_3O_4 . В данном процессе значительную роль играют концентрация пероксида водорода, количество катализатора и исходная концентрация Род Б. Исходя из этого, было изучено влияние различных параметров на кинетику и эффективность окисления Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса.

Данные по фото-Фентон-подобной каталитической активности Fe_3O_4 в зависимости от его массовой концентрации в растворе представлены на рис. 3.27 (А) в виде кинетических кривых окисления Род Б. При использовании гетерогенной системы Фентона в темновых условиях с использованием катализатора Fe_3O_4 (0.2 г/л) разложение Род Б составило порядка 3% после 12-минутной обработки. Фотокаталитический эксперимент без добавления H_2O_2 также продемонстрировал порядка 3% после 12-минутной обработки. Краситель также устойчив к свету, за 12 минут эксперимента его концентрация уменьшается не более чем на 5% (данные не представлены на графике). Наивысшая эффективность в фото-Фентон-подобном процессе была достигнута при использовании дозировки катализатора 0.2 г/л, концентрации красителя 8 мг/л и концентрации пероксида водорода 0.18 ммоль – 28.7% за 12 минут (рис. 3.27 (А)). По сравнению с темновым Фентон-подобным процессом активность увеличилась в 9.6 раз. Уменьшение активности при избытке катализатора связано с блокированием проникновения света и активных центров на поверхность катализатора. Уменьшение концентрации до 0.1 г/л также приводит к уменьшению активности процесса.

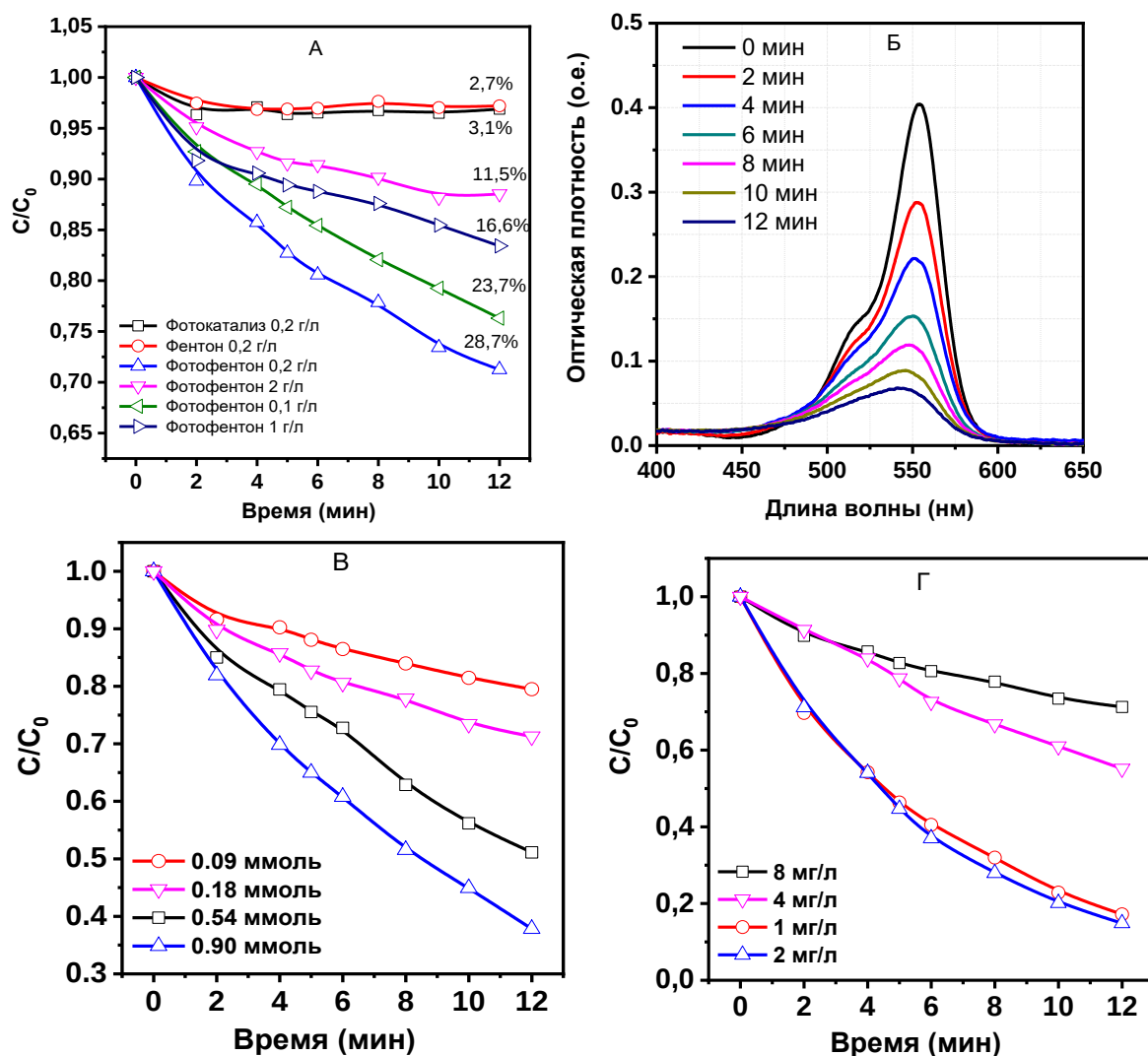


Рисунок 3.27 - Кинетические кривые разложения Род Б при окислении в фото-Фентон-подобном процессе: А - влияние концентрации катализатора (C Род Б = 8 мг/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18$ мМ; $t = 12$ мин); Б - спектры поглощения Род Б; В - влияние концентрации H_2O_2 (C Род Б = 8 мг/л; $C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,2$ г/л, $t = 12$ мин); Г - влияние концентрации Род Б ($C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18$ мМ; $C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,2$ г/л, $t = 12$ мин)

Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились уже при концентрации 0.2 г/л. Использование облучения УФ-видимым светом приводит к ускорению окисления Род Б. Облучение светом оказывает двойное действие на гетерогенную систему: окисление красителя непосредственно перекисью водорода при облучении светом и ускорение образования гидроксильных радикалов в результате разложения H_2O_2 в присутствии катализатора [270,281].

Далее было исследовано влияние концентрации H_2O_2 на эффективность окисления Род Б (рисунок 3.27 (В)). Увеличение концентрации H_2O_2 улучшало активность разложения. По литературным данным, увеличение концентрации H_2O_2 приводит к снижению эффективности деградации из-за неблагоприятного расходования избытка H_2O_2 на удаление свободных радикалов. Поэтому максимальная концентрация пероксида водорода составляла 0,9 мМ. На рис 3.27 (В) приведены кинетические кривые окисления Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии магнетита при различной концентрации пероксида водорода, а также типичное изменение спектров поглощения раствора Род Б от времени при добавлении пероксида водорода с концентрацией 0,18 мМ.

На спектрах (рисунок 3.27 (Б)) поглощения наблюдается только интенсивное снижение максимума ($\lambda_{\text{max}} = 553,7 \text{ нм}$) без видимого смещения до 8 минуты. Разложение Род Б, по данным [283], протекает через два конкурирующих процесса (*N*-деэтилирование и расщепление хромофора), за которыми следуют другие реакции, включая гидроксилирование, раскрытие ароматического кольца и минерализацию [276]. Формирование промежуточных продуктов *N*-диэтилирования вызывает гипсохромный сдвиг пика поглощения раствора, окисленного Род Б из-за аукохромного свойства *N*-этильной группы [284], а расщепление хромофорной группы снижает поглощение Род Б только при 553,7 нм. Отсутствие сдвига при максимальной длине волны на рис. 3.27(Б) указывает на преобладание хромофорного расщепления на первоначальном этапе окисления Род Б в данных условиях, а также на возможное дальнейшее окисление большинства интермедиатов *N*-диэтилирования гидроксильными радикалами, которые присутствуют в реакционной системе в значительном количестве при облучении УФ-светом. Небольшой сдвиг при максимальной длине волны, наблюдаемый после 8 минуты не оказывает существенного влияния на анализ кинетики процесса окисления, так как в растворе остается менее 35% Род Б. Линейная зависимость между концентрацией Род Б и поглощением при максимальной длине волны дополнительно подтверждает данный вывод ($R^2 =$

0,9979, таблица 3.4). Ионы Fe^{2+} играют важную роль в каталитической активности Fe_3O_4 [285]:



($\equiv$ представляет собой поверхность Fe_3O_4).

Более высокое содержание Fe^{2+} в магнетите объясняет его более высокую активность. Механизм окисления Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон процесса заключается в образовании гидроксильных радикалов, которые окисляют Род Б с образованием промежуточных продуктов окисления (рис. 3.28). Конечными продуктами окисления Род Б являются диоксид углерода, вода и другие неорганические соединения [286].

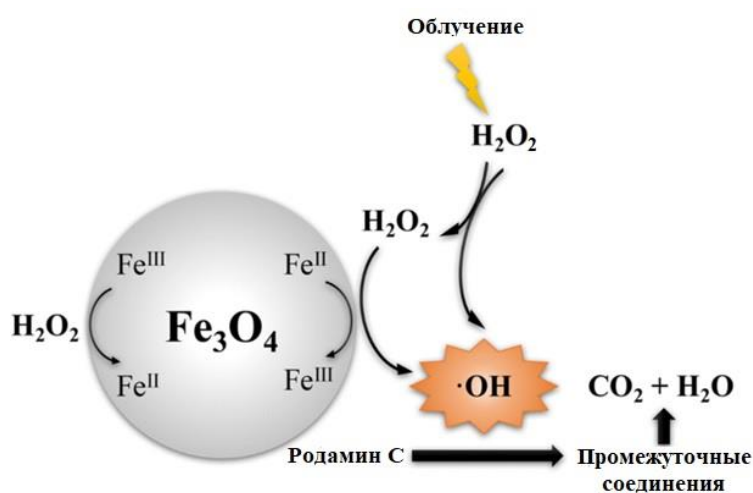


Рисунок 3.28 - Механизм окисления Род Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон процесса

Увеличение концентрации пероксида водорода в 10 раз приводит к повышению константы скорости (таблица 3.3) и начальной скорости окисления Род Б в 3,9 раз (рис. 3.29). При этом степень обесцвечивания раствора увеличивается только в 3 раза.

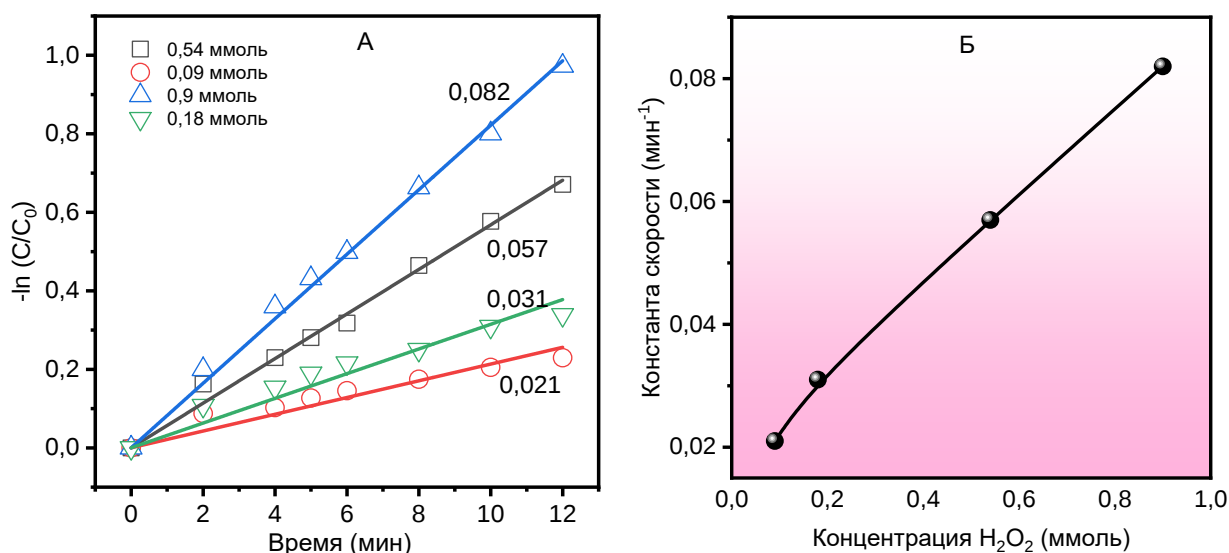


Рисунок 3.29 – А - Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых при различных концентрациях H_2O_2 ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(Fe_3O_4) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$);
Б - влияние количества Fe_3O_4 на константу скорости процесса.

Таблица 3.4 - Влияние концентрации пероксида водорода на кинетические параметры окисления Род Б за счет гетерогенного Фентон-подобного процесса в присутствии магнетита ($C_{кр.} = 8 \text{ мг/л}$; $C(Fe_3O_4) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$)

$[H_2O_2]$, mM	Константа скорости, мин^{-1}	α , %	R^2
0,09	0,021	21	0,9558
0,18	0,031	29	0,9907
0,54	0,057	50	0,9923
0,9	0,082	63	0,9979

В исследованном нами интервале концентраций пероксида водорода наблюдается почти прямолинейная зависимость между концентрацией пероксида водорода и начальной скоростью окисления Род Б (рис. 3.30). Это свидетельствует о том, что концентрации пероксида все еще недостаточна по сравнению с концентрацией Род Б, так как дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 может привести к поглощению образующихся гидроксильных радикалов избытком пероксида водорода [287]:



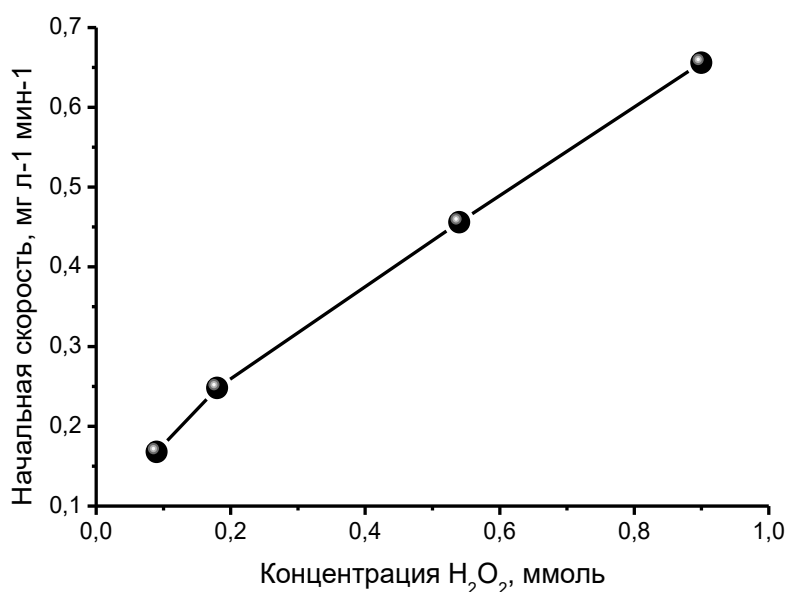


Рисунок 3.30 - Влияние концентрации пероксида водорода на начальную скорость окисления Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии магнетита ($C_{кр.} = 8$ мг/л; $C(Fe_3O_4) = 0,2$ г/л; $t = 12$ мин).

Содержание магнетита также играет важную роль при окислении Род Б в данных условиях. Полулогарифмические кривые окисления Род Б пероксидом водорода за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса при содержании магнетита в интервале от 0,1 до 2 г представлены на рис 3.30. Скорость окисления Род Б в диапазоне количества Fe_3O_4 от 0,1 до 0,2 г увеличивается, о чем свидетельствует также увеличение константы скорости с 0,024 до 0,031 мин⁻¹ и степени окисления Род Б с 23,7 до 28,7% при изменении загрузки катализатора от 0,1 г до 0,2 г. Это связано с тем, что увеличение количества катализатора обеспечивает большее число активных центров разложения H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов [288]. Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к уменьшению эффективности процесса, что связано с увеличением мутности раствора и затруднением проникновения УФ-света в толщу раствора, а также слипанием частиц с образованием больших агломератов и, следовательно, с уменьшением активности катализатора при протекании реакций фото-Фентон-подобной системы.

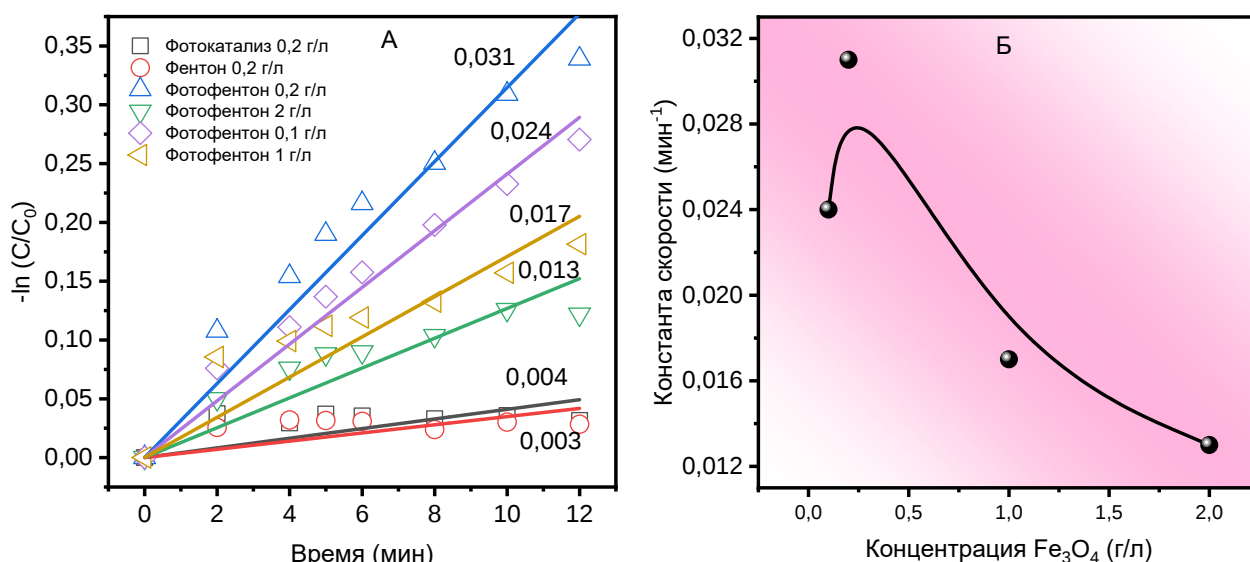


Рисунок 3.31 - А – Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых при различных содержаниях Fe₃O₄ (C (Род Б) = 8 мг/л; C(H₂O₂) = 0,18 мМ; t = 12 мин);

Б – влияние количества Fe₃O₄ на константу скорости процесса.

Кинетические параметры процесса окисления Род Б пероксидом водорода за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса представлены в таблице 3.5. Кинетика процесса окисления Род Б удовлетворительно соответствует псевдопервому порядку при оптимальном количестве магнетита в растворе ($R^2=0,9907$), тогда как увеличение количества катализатора приводит к уменьшению R^2 и других параметров процесса.

Таблица 3.5 - Влияние количества магнетита на кинетические параметры окисления Род Б пероксидом водорода за счет гетерогенного фото-Фентон процесса ($C_{кр.} = 8$ мг/л; C (H₂O₂) = 0,18 мМ)

Количество катализатора, г	Константа скорости, мин ⁻¹	α , %	R^2
0,1	0,024	23,7	0,9858
0,2	0,031	28,7	0,9907
1,0	0,017	16,6	0,8956
2,0	0,013	11,5	0,8876

На рис. 3.32А представлено влияние начальной концентрации Род Б при окислении пероксидом водорода за счет гетерогенного фото-Фентон процесса в присутствии магнетита.

Исследование влияния концентрации красителя на эффективность деградации (рис. 3.32 (Б)) продемонстрировало, что уменьшение исходной концентрации приводит к ускорению разложения. При концентрации 2 мг/л 85.1% красителя разлагается за 12 минут, дальнейшее уменьшение концентрации красителя не приводит к увеличению эффективности. Падение активности при повышении концентрации красителя может быть связано с образованием большего количества промежуточных продуктов, которые могут занимать активные центры на поверхности катализатора.

Род Б разлагается более эффективно и с большой скоростью при низких начальных концентрациях (менее 2 мг/л). Величина константы скорости также уменьшается с ростом концентрации Род Б со значения $0,160 \text{ мин}^{-1}$ при концентрации 1 мг/л до $0,031 \text{ мин}^{-1}$ при исходной концентрации 8 мг/л (табл. 3.6).

Уменьшение константы скорости окисления с увеличением исходной концентрации Род Б может быть связано с тем, что более высокая концентрация снижает эффективность образования радикалов в растворе [289]. Нужно отметить также, что степень обесцвечивания раствора снижается с увеличением начальной концентрации красителя.

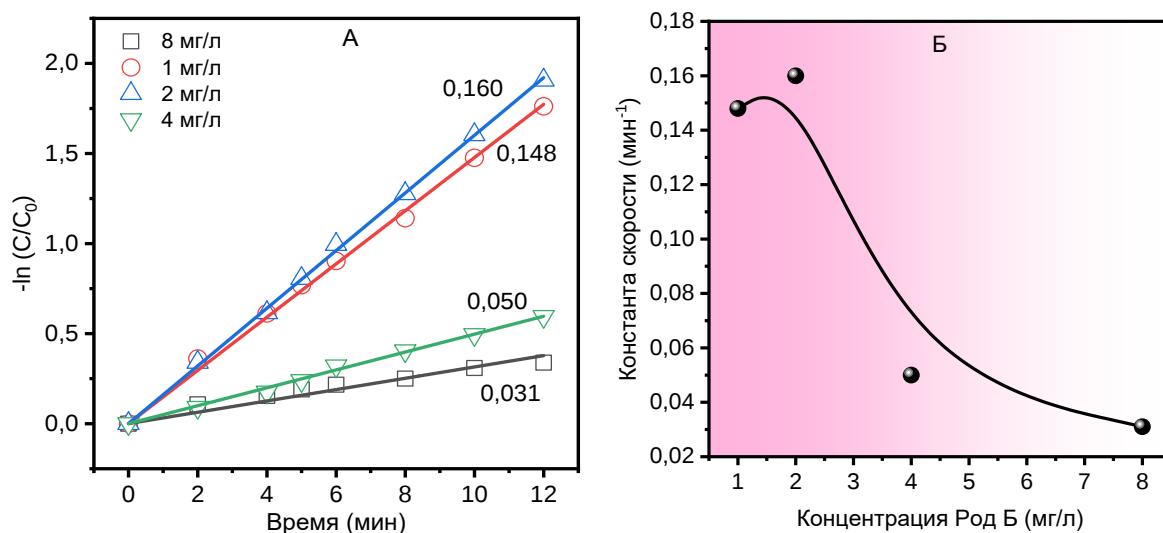


Рисунок 3.33 - А – Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых при различных начальных концентрациях Род Б ($C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,2$ г/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18$ мМ; $t = 12$ мин); Б – влияние начальной концентрации Род Б на константу скорости процесса.

При этом наибольшее увеличение начальной скорости наблюдается при низких концентрациях Род Б. При более высоких концентрациях красителя начальная скорость реакции меняется уже незначительно, что также наблюдается и на кинетических кривых.

Таблица 3.6 - Влияние начальной концентрации Род Б на кинетические параметры окисления пероксидом водорода за счет гетерогенного Фентон процесса ($C(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,2$ г/л; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18$ мМ; $t = 12$ мин)

Начальная концентрация Род Б, мг/л	Константа скорости, мин ⁻¹	Начальная скорость, л·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹	α , %	R^2
1	0,160	0,160	83	0,9980
2	0,148	0,294	86	0,9992
4	0,050	0,200	45	0,9961
8	0,031	0,248	29	0,9907

Испытание катализатора на долговременную стабильность проводилось для системы с наибольшей каталитической активностью после 5 циклов, в ходе

которых наночастицы отделялись магнитной сепарацией, промывались дистиллированной водой и использовались повторно (рис. 3.34). Результаты показали, что после 5 циклов каталитическая активность снизилась незначительно с 85% до 78%.

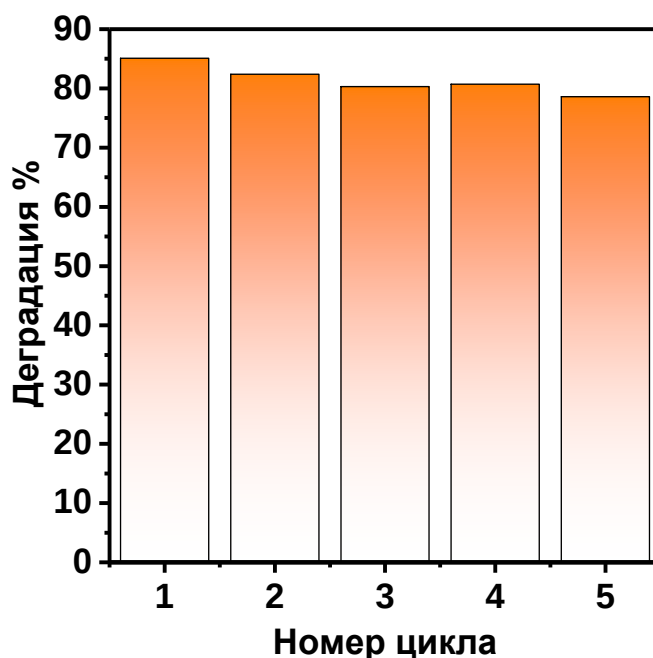


Рисунок 3.34 - Результаты по долговременной стабильности катализатора (С Род Б = 8 мг/л; $C(H_2O_2) = 0.18$ ммоль; $C(Fe_3O_4) = 0,2$ г/л; $t = 12$ мин);

Выводы по главе 3.3.:

В данной работе наночастицы Fe_3O_4 были синтезированы методом электрохимического окисления стальных пластин и использованы в фото-Фентон-подобном процессе для окисления Род Б. Полученные результаты показывают, что электрохимически синтезированные суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 способны работать в широком диапазоне концентраций красителя в присутствии 0,18 М H_2O_2 с высокой скоростью разложения. Было исследовано влияние различных экспериментальных параметров, таких как дозировка Fe_3O_4 , начальная концентрация Род Б и H_2O_2 , на эффективность фото-Фентон-подобного процесса окисления Род Б. При оптимальных условиях за 12 минут было достигнуто 85%-ное обесцвечивание Род Б.

3.4 Сравнительный анализ каталитической активности α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в процессе деструкции Родамина Б

Для сравнения каталитической активности оксидов железа в процессе фото-Фентон-подобного окисления Род Б было исследовано влияние времени облучения УФ-светом на обесцвечивание раствора красителя при оптимальных условиях. Полученные экспериментальные данные в виде кинетических кривых окисления Род Б представлены на рис. 3.35.

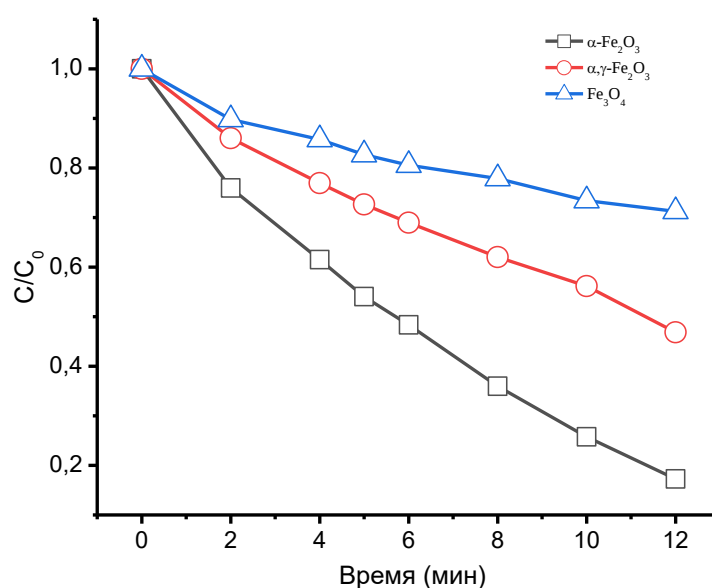


Рисунок 3.35 - Кинетические кривые разложения Род Б за счет гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса в присутствии α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ (C Род Б = 8 мг/л; $C(H_2O_2)$ = 0,18 мМ; C (кат) = 0,2 г/л; t = 12 мин)

По полулогарифмическим анаморфозам кинетических кривых окисления Род Б на различных катализаторах были рассчитаны константы скорости процесса (рис. 3.35). Полученные значения константы скорости процесса окисления Род Б на α -Fe₂O₃, α/γ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в присутствии пероксида водорода и облучении УФ-светом представлены в таблице 3.35. Константа скорости окисления Род Б на α -Fe₂O₃ составляет 0,138 мин⁻¹, что в 2,6 раз выше, чем на смешаннофазовом α/γ -Fe₂O₃ ($k_{наб}$ =0,052 мин⁻¹), и 4,3 раза, чем в случае процесса окисления красителя на магнетите ($k_{наб}$ =0,031 мин⁻¹).

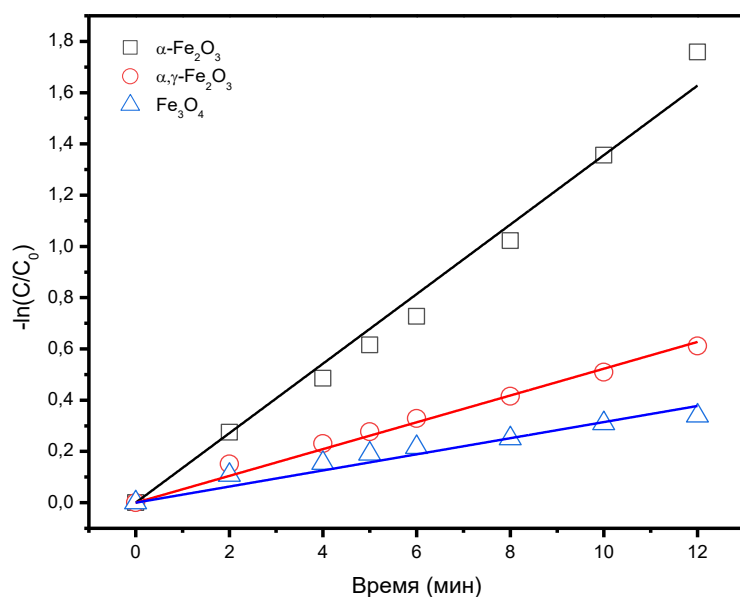


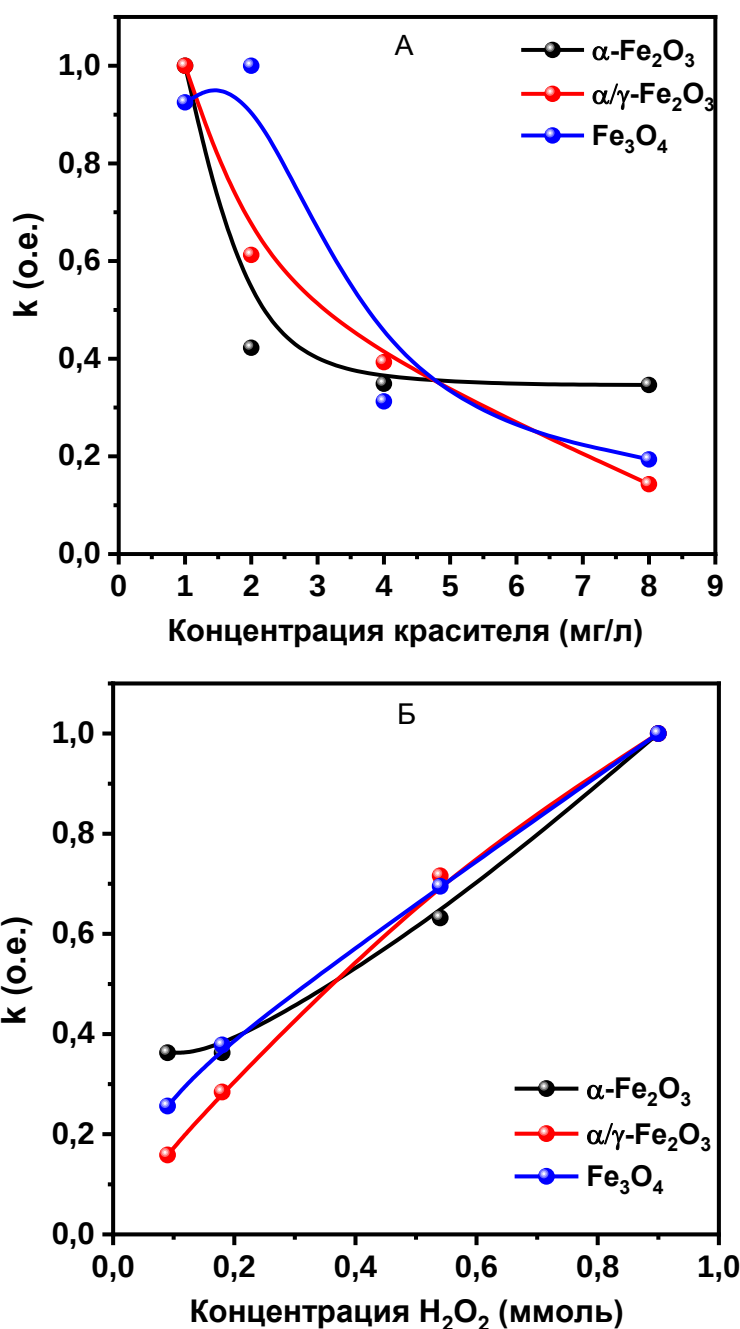
Рисунок 3.36 - Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых окисления Род Б за счет фото-Фентон-подобного процесса на различных оксидах железа ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18 \text{ mM}$; $C(\text{кат}) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$).

Таблица 3.7 - Влияние природы оксида железа на константу скорости окисления Род Б за счет фото-Фентон-подобного процесса ($C(\text{Род Б}) = 8 \text{ мг/л}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,18 \text{ mM}$; $C(\text{кат}) = 0,2 \text{ г/л}$; $t = 12 \text{ мин}$)

Вид катализатора	Степень деградации, %	Константа скорости, мин^{-1}	R^2
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	82,8	0,136	0,9843
$\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	53,2	0,052	0,9967
Fe_3O_4	28,7	0,031	0,9950

Из всех исследованных оксидов железа наибольшей активностью обладает $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ синтезированный электрохимическим растворением стальных электродов. Степень обесцвечивания раствора Род Б для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 82,8%, для смешанного фазового катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 53,2% и для Fe_3O_4 – 28,7% при содержании 0,2 г/л катализатора (таблица 3.7).

На рисунке 3.37 (А-В) представлены нормализованные зависимости константы скорости деградации Род Б от исходной концентрации красителя (А), концентрации пероксида водорода (Б) и концентрации катализатора (В) для всех трех катализаторов. И хотя сравнивать напрямую железистооксидные катализаторы с различной структурой не совсем корректно, такое представление результатов позволяет дать обобщенную сравнительную оценку каталитических свойств катализаторов с учетом совокупности полученных экспериментальных данных.



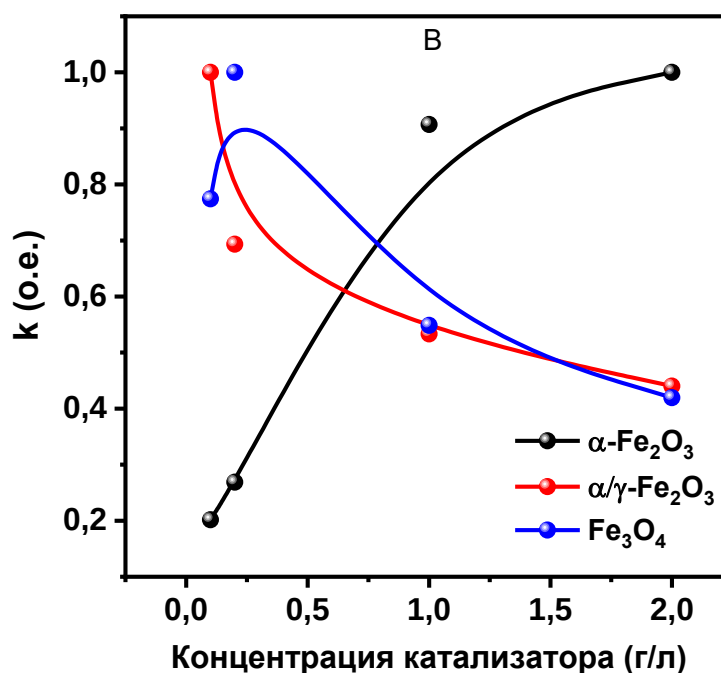


Рисунок 3.37 - Зависимость константы скорости на различных оксидах железа от параметров эксперимента.

Из рисунков 3.37 (А), (Б) видно, что при изменении параметров эксперимента при фиксированной массе катализатора зависимость константы скорости для всех трех образцов носит одинаковый характер. Это может означать, что при заданной концентрации катализатора механизм протекания фото-Фентон-подобного процесса для различных оксидов железа является схожим. Однако, в случае проведения процесса при различных массовых концентрациях катализатора поведение $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ кардинально отличается от смешанно-фазового $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 . Вместе с тем для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 наблюдается схожие зависимости. Для возможного объяснения такого поведения необходимо проанализировать данные по исследованию физико-химических свойств катализаторов и идентифицировать свойства, по которым материалы отличаются кардинально. Среди таких свойств можно отметить то, что у $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ соотношение на поверхности Fe^{2+} : Fe^{3+} составляет 1,27, тогда как для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 — 0,67 и 0,77 соответственно. Таким образом наличие большого количества поверхностных форм Fe^{2+} будет способствовать протеканию реакции ионов двухвалентного железа (Fe^{2+}) с

образованием гидроксильных радикалов ($\cdot\text{OH}$). Однако в данном случае остается непонятным почему, увеличение массовой загрузки для $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 не приводит к аналогичному эффекту. Вместо этого мы наблюдаем обратную зависимость.

Еще одним свойством, кардинально отличающим свойства $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 , является намагниченность. В случае с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ увеличение массы катализатора в растворе приводит к увеличению активных поверхностных центров, способствуя ускорению реакции. Тогда как высокая намагниченность $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 при увеличении массы катализатора в растворе неизбежно приводит к слипанию частиц катализатора с образованием агломератов, что в итоге способствует уменьшению активной поверхности и падению каталитической активности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы физико-химические характеристики электрохимически синтезированного гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Образцы гематита были охарактеризованы с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, ИК- и оптической спектроскопии. Исследование морфологии и структуры показало, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ является фазово чистым высококристаллическим порошком с ромбоэдрической (гексагональной) структурой, имеющим квазисферическую морфологию с размером частиц около 200-500 нм и размерами кристаллитов 64 нм. Порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет слабое ферромагнитное поведение при максимальном приложенном магнитном поле 1 кЭ (M_{max}) равном 1,09 эме/г, остаточной намагниченностью 0.2 эме/г и коэрцитивной силой 0.036 кЭ. РФЭС анализ показал, что на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ присутствуют кислородные вакансии, обуславливающие наличие железа в степенях окисления $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ с относительным соотношением 1,27. Рассчитанное значение оптической ширины запрещенной зоны электрохимически синтезированного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 1.87 эВ.

2. Изучена каталитическая активность электрохимически синтезированного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при окислении Родамина Б за счет протекания гетерогенного фото-Фентон-подобного процесса. Рассчитаны кинетические параметры процесса. Установлено, что при оптимальных значениях концентрации катализатора, пероксида водорода и красителя достигается высокая скорость деградации $4,048 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ со степенью разложения красителя 99,15% за 6 минут. Показана высокая долговременная стабильность катализатора при 5 повторных циклах использования. Исследовано влияние концентрации H_2O_2 , концентрации Родамина Б, количества катализатора и времени обработки на эффективность окисления Родамина Б. Установлено, что константа скорости реакции кинетической модели псевдопервого порядка (k_n) увеличивается в 5 раз с 0,102 до 0,506 мин^{-1} при увеличении массовой концентрации с 0.1 до 2 г/л катализатора, а увеличение концентрации пероксида водорода с 0.18 до 0.9 ммоль приводит к росту константы

скорости в 2.8 раз. Рассчитаны константы адсорбционного равновесия Ленгмюра-Хиншелвуда для процесса окисления Родамина Б на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в фотостимулированном Фентон подобном процессе.

3. Исследованы характеристики смешаннофазового катализатора $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, синтезированного путем сжигания нитрат-органических прекурсоров с использованием глицина в качестве топлива. Морфологию синтезированных порошков $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии и установили, что образец имеет характерную для метода горения рыхлую чешуйчатую текстуру с большим количеством пор и состоит из крупных субмикронных агломератов костеподобной структуры, спеченных при высоких температурах в процессе синтеза. С использованием методов рентгено-фазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что образец состоит из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с кубической структурой с соотношением фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3:\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в количестве 79,6 мас. %:20,4 мас. % и средним размером кристаллитов α -фазы – 47,4 нм, а γ -фазы – 45,7 нм. Методом РФЭС показано, что поверхность смешаннофазового $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет кислородные вакансии. Порошок $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ проявляет ферромагнитные свойства при комнатной температуре с коэрцитивной силой равной 383.2 Э, вектором намагниченности 28.6 эме/г и интенсивность остаточной намагниченности 9.7 эме/г.

4. Продемонстрирована каталитическая активность двухфазного $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при окислении красителя Родамина Б при различных условиях за счет гетерогенного фотостимулированного Фентон-подобного процесса. Определены оптимальные параметры процесса окисления Родамина Б (концентрация пероксида водорода 0,9 ммоль, содержание $\alpha/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0,2 г/л) и исследована кинетика процесса при оптимальных условиях использованием модели псевдопервого и псевдовторого порядка. Установлено, что кинетика процесса удовлетворительно описывается моделью псевдопервого порядка. Двухфазный катализатор, содержащий 80 % $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и 20 % $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, не показал хорошую стабильность в течение пяти

последовательных циклов использования с изменением активности примерно на 5%.

5. Осуществлен электрохимический синтез магнетита (Fe_3O_4) и исследованы его физико-химические характеристики с использованием методов СЭМ, РФЭС, РФА и СКР. Показано, что порошок Fe_3O_4 состоит из агломератов отдельных наночастиц квазисферической формы с распределением по размерам 20-60 нм. Образцы Fe_3O_4 , полученные электрохимическим растворением стали, имеют кубическую кристаллическую решетку шпинельного типа с средним размером кристаллитов около 14 нм. Установлено, что Fe_3O_4 проявляет суперпарамагнитные свойства при комнатной температуре.

6. Исследован процесс гетерогенного фотостимулированного Фентон-подобного каталитического окисления Родамина Б на поверхности электрохимически синтезированного Fe_3O_4 . Изучено влияние концентрации пероксида водорода, Родамина Б и количества катализатора на кинетику гетерогенного фото-Фентон-подобного каталитического процесса. Кинетика процесса окисления Род Б удовлетворительно соответствует псевдопервому порядку при оптимальном количестве магнетита в растворе ($R^2=0,9907$). Результаты показывают, что электрохимически синтезированные суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 способны работать в широком диапазоне концентраций красителя в присутствии 0,18 М H_2O_2 с высокой скоростью разложения. Было исследовано влияние различных экспериментальных параметров, таких как дозировка Fe_3O_4 , исходная концентрация Родамина Б и H_2O_2 , на эффективность процесса окисления Родамина Б за счет фото-Фентон подобного процесса. В оптимальных условиях было достигнуто 85% обесцвечивание родамина Б за 12 минут процесса. Суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные в одну стадию, обладают свойствами разделения и долговременной стабильностью, что делает их отличным вариантом для разложения органических загрязнителей.

7. Показано, что наибольшей каталитической активностью среди синтезированных оксидов железа при окислении Родамина Б за счет фотостимулированного Фентон-подобного процесса обладает электрохимически синтезированный α -Fe₂O₃. Константа скорости окисления Род Б на α -Fe₂O₃ составляет 0,138 мин⁻¹, что в 2,6 раз выше чем на смешаннофазовом α/γ -Fe₂O₃ ($k_{\text{наб}}=0,052$ мин⁻¹) и в 4,3 раза чем в случае процесса окисления красителя на магнетите ($k_{\text{наб}}=0,031$ мин⁻¹), при этом степень обесцвечивания раствора Род Б для α -Fe₂O₃ составляет 82,8%, для смешанного фазового катализатора α/γ -Fe₂O₃ – 53,2% и для Fe₃O₄ – 28,7% при содержании 0,2 г/л катализатора. Такая закономерность, вероятно, связана с изменением магнитных свойств синтезированных оксидов железа и соотношением на поверхности Fe²⁺: Fe³⁺.

Список литературы:

1. Garrido-Cardenas, J. Wastewater treatment by advanced oxidation process and their worldwide research trends / J. A.Garrido-Cardenas, B.Esteban-García, A. Agüera, J.A. Sánchez-Pérez, F.Manzano-Agugliaro //International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2020. – Т. 17. – №. 1. – С. 170.
2. Bisschops, I. Literature review on textile wastewater characterisation / I. Bisschops, H. Spanjers //Environmental technology. – 2003. – Т. 24. – №. 11. – С. 1399-1411.
3. Yaseen, D. A. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review / D.A. Yaseen, M. Scholz //International journal of environmental science and technology. – 2019. – Т. 16. – С. 1193-1226.
4. Pavithra, K. G. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies / K. G. Pavithra, V. J. J. O. I. Jaikumar //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2019. – Т. 75. – С. 1-19.
5. Paździor, K. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment / K. Paździor, L. Bilińska, S. Ledakowicz //Chemical Engineering Journal. – 2019. – Т. 376. – С. 120597.
6. Blanco, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse / J. Blanco, F. Torrades, M. De la Varga, J. García-Montaña //Desalination. – 2012. – Т. 286. – С. 394-399.
7. Divyapriya, G. Nanocatalysts in Fenton based advanced oxidation process for water and wastewater treatment / G. Divyapriya, I. M. Nambi, J. Senthilnathan //Journal of Bionanoscience. – 2016. – Т. 10. – №. 5. – С. 356-368.
8. Priyadarshini, M. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies / M. Priyadarshini, I. Das, M. M. Ghangrekar, L. Blaney //Journal of Environmental Management. – 2022. – Т. 316. – С. 115295.

9. Miklos, D. B. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review/ D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, U. Hübner //Water research. – 2018. – T. 139. – C. 118-131.
10. Asghar, A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review/ A. Asghar, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud //Journal of cleaner production. – 2015. – T. 87. – C. 826-838.
11. Dang, T. T. Nano-catalysts in ozone-based advanced oxidation processes for wastewater treatment / T. T. Dang, V. M. Do, V. T. Trinh //Current Pollution Reports. – 2020. – T. 6. – C. 217-229.
12. Oller I. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review / I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez //Science of the total environment. – 2011. – T. 409. – №. 20. – C. 4141-4166.
13. Isaev A. B., Magomedova A. G. Advanced oxidation processes based emerging technologies for dye wastewater treatment / A. B. Isaev, A. G. Magomedova //Moscow University Chemistry Bulletin. – 2022. – T. 77. – №. 4. – C. 181-196.
14. Ma, J. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation/ J. Ma, W. Song, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Y. Tang //Environmental science & technology. – 2005. – T. 39. – №. 15. – C. 5810-5815.
15. Pignatello, J. J. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry / J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay //Critical reviews in environmental science and technology. – 2006. – T. 36. – №. 1. – C. 1-84.
16. Pliego, G. Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment: an overview / G. Pliego, J. A. Zazo, P. Garcia-Muñoz, M. Munoz, J. A. Casas, J. J. Rodriguez //Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2015. – T. 45. – №. 24. – C. 2611-2692.

17. Neyens, E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique / E. Neyens, J. Baeyens // *Journal of Hazardous materials*. – 2003. – T. 98. – №. 1-3. – C. 33-50.
18. Mansoorian, H. J. Removal of azo dyes from aqueous solution using Fenton and modified Fenton processes / H. J. Mansoorian, E. Bazrafshan, A. Yari, M. Alizadeh // *Health Scope*. – 2014. – T. 3. – №. 2.
19. Abou-Elela, S. I. Combined treatment of retting flax wastewater using Fenton oxidation and granular activated carbon/ S. I. Abou-Elela, M. E. M. Ali, H. S. Ibrahim // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – T. 9. – №. 4. – C. 511-517.
20. Pouran, S. R. A Comparative Study on a Cationic Dye Removal through Homogeneous and Heterogeneous Fenton Oxidation Systems / S. R. Pouran, A. Bayrami, M. S. Shafeeyan, A. A. A. Raman, W. M. A. Wan Daud // *Acta Chimica Slovenica*. – 2018. – T. 65. – №. 1.
21. Khan, N. U. H. Decolorization of basic turquoise blue X-GB and basic blue X-GRRL by the fenton's process and its kinetics / N. U. H. Khan, H. N. Bhatti, M. Iqbal, A. Nazir // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2019. – T. 233. – №. 3. – C. 361-373.
22. Deshannavar, U. B. Removal of acid violet 49 and acid red 88 dyes from aqueous solutions using advanced oxidation process / U. B. Deshannavar, P. K. Singa, D. Gaonkar, A. Gayathri, A. Patil, L. V. Malade // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – T. 24. – C. 1011-1019.
23. Ertugay, N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study/ N. Ertugay, F. N. Acar // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – T. 10. – C. S1158-S1163.
24. Lodha B. Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions/ B. Lodha, S. Chaudhari // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – T. 148. – №. 1-2. – C. 459-466.
25. M'Arimi, M. M. Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production / M. M. M'Arimi, C. A. Mecha, A. K. Kiprop,

- R. Ramkat //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2020. – T. 121. – C. 109669.
26. Lucas, M. S. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation / M. S. Lucas, J. A. Peres //Dyes and Pigments. – 2006. – T. 71. – №. 3. – C. 236-244.
 27. Santana, C. S. A kinetic study about the influence of phenolic mediators in the decolorization of different dyes by fenton systems / C. S. Santana, C. C. V. Velloso, A. Aguiar //Química Nova. – 2019. – T. 42. – C. 149-155.
 28. Sun, J. H. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution / J. H. Sun, S. H. Shi, Y. F. Lee, S. P. Sun //Chemical Engineering Journal. – 2009. – T. 155. – №. 3. – C. 680-683.
 29. Wang, S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater / S. Wang //Dyes and Pigments. – 2008. – T. 76. – №. 3. – C. 714-720.
 30. Rodrigues, C. S. D. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design / C. S. D. Rodrigues, L. M. Madeira, R. A. R. Boaventura //Journal of Hazardous Materials. – 2009. – T. 164. – №. 2-3. – C. 987-994.
 31. Ramirez, J. H. Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent / J. H. Ramirez, C. A. Costa, L. M. Madeira //Catalysis Today. – 2005. – T. 107. – C. 68-76.
 32. Suhan, M. B. K. Sudan black B dye degradation in aqueous solution by Fenton oxidation process: Kinetics and cost analysis / M. B. K. Suhan, S. T. Mahtab, W. Aziz, S. Akter, M. S. Islam //Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2021. – T. 4. – C. 100126.
 33. Saleh, R. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites / R. Saleh, A. Taufik //Separation and Purification Technology. – 2019. – T. 210. – C. 563-573.

34. Fernandes, N. C. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests / N. C. Fernandes, L. B. Brito, G. G. Costa, S. F. Taveira, M. S. S. Cunha–Filho, G. A. R. Oliveira, R. N. Marreto //Chemico-Biological Interactions. – 2018. – T. 291. – C. 47-54.
35. Hameed, B. H. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process / B. H. Hameed, T. W. Lee //Journal of hazardous materials. – 2009. – T. 164. – №. 2-3. – C. 468-472.
36. Elhalil, A. Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process / A. Elhalil, H. Tounsadi, R. Elmoubarki, F. Z. Mahjoubi, M. Farnane, M. Sadiq et al. //Water Resources and Industry. – 2016. – T. 15. – C. 41-48.
37. Sun, J. H. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process / J. H. Sun, S. P. Sun, G. L. Wang, L. P. Qiao //Dyes and pigments. – 2007. – T. 74. – №. 3. – C. 647-652.
38. Liu, R. Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes / R. Liu, H. M. Chiu, C. S. Shiau, R. Y. L. Yeh, Y. T. Hung //Dyes and Pigments. – 2007. – T. 73. – №. 1. – C. 1-6.
39. Fan, H. J. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification / H. J. Fan, S. T. Huang, W. H. Chung, J. L. Jan, W. Y. Lin, C. C. Chen //Journal of hazardous materials. – 2009. – T. 171. – №. 1-3. – C. 1032-1044.
40. Hayat, H. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment / H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z. A. Bhatti, S. A. Baig //Separation and Purification Technology. – 2015. – T. 154. – C. 149-153.
41. Fongsatitkul P. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry / P. Fongsatitkul, P. Elefsiniotis, A. Yamasmit, N. Yamasmit //Biochemical Engineering Journal. – 2004. – T. 21. – №. 3. – C. 213-220.

42. Nabizadeh, R. Development of innovative computer software to facilitate the setup and computation of water quality index / R. Nabizadeh, M. Valadi Amin, M. Alimohammadi, K. Naddafi, A. H. Mahvi, S. Yousefzadeh //Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2013. – T. 11. – C. 1-10.
43. Solomon, D. Integration of sequencing batch reactor and homo-catalytic advanced oxidation processes for the treatment of textile wastewater / D., Solomon, Z. Kiflie, S. Van Hulle //Nanotechnology for Environmental Engineering. – 2020. – T. 5. – C. 1-13.
44. Sharma, S. Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater: optimization using response surface methodology / S. Sharma, S. Kapoor, R. A. Christian //International Journal of Environmental Science and Technology. – 2017. – T. 14. – C. 1665-1678.
45. Rodrigues, C. S. D. Synthetic textile dyeing wastewater treatment by integration of advanced oxidation and biological processes–Performance analysis with costs reduction / C. S. D. Rodrigues, L. M. Madeira, R. A. R. Boaventura //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2014. – T. 2. – №. 2. – C. 1027-1039.
46. Isaev, A. B. Electrochemical oxidation of azo dyes in water: a review/ A. B. Isaev, N. S. Shabanov, A. G. Magomedova, P. V. Nidheesh, M. A. Oturan //Environmental Chemistry Letters. – 2023. – C. 1-49.
47. Oturan, M. A. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review / M.A. Oturan, J.J. Aaron // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. –2014. – T. 44. – № 23. – C. 2577-2641.
48. Javaid, R. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview / R. Javaid, U. Y. Qazi //International journal of environmental research and public health. – 2019. – T. 16. – №. 11. – C. 2066.
49. Xu,Y. Comparative studies of the $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ –UV, H_2O_2 –UV, TiO_2 –UV/vis systems for the decolorization of a textile dye X-3B in water / Y. Xu //Chemosphere. – 2001. – T. 43. – №. 8. – C. 1103-1107.

50. Zheng, H. Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes / Zheng H., Pan Y., Xiang X. //Journal of hazardous materials. – 2007. – T. 141. – №. 3. – C. 457-464.
51. Huang, Y. H. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton / Y. H. Huang, Y. F. Huang, P. S. Chang, C. Y. Chen //Journal of hazardous materials. – 2008. – T. 154. – №. 1-3. – C. 655-662.
52. Núñez, L. Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes / L. Núñez, J. A. García-Hortal, F. Torrades //Dyes and Pigments. – 2007. – T. 75. – №. 3. – C. 647-652.
53. Katsumata, H. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light / H. Katsumata, S. Koike, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta //Journal of Environmental Sciences. – 2010. – T. 22. – №. 9. – C. 1455-1461.
54. Li, X. Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water / X.Li, J. Wang, A. I. Rykov, V. K. Sharma, et al. //Catalysis Science & Technology. – 2015. – T. 5. – №. 1. – C. 504-514.
55. Monteagudo J. M. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions / J. M. Monteagudo, A. Durán, C. López-Almodóvar //Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – T. 83. – №. 1-2. – C. 46-55.
56. Tarkwa, J. B. Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism / J. B. Tarkwa, N. Oturan, E. Acayanka, S. Laminsi, M. A. Oturan //Environmental Chemistry Letters. – 2019. – T. 17. – C. 473-479.
57. Wang, Y. Degradation of the azo dye Orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst / Y. Wang, R. Priambodo, H. Zhang, Y. H. Huang //Rsc Advances. – 2015. – T. 5. – №. 56. – C. 45276-45283.

58. Liu, S. Q. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid / S.Q. Liu, L. R. Feng, N. Xu, Z. G. Chen, X. M. Wang //Chemical Engineering Journal. – 2012. – T. 203. – C. 432-439.
59. Zhao, Y. Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction / Y. Zhao, S. Kang, L. Qin, W. Wang, et al. //Chemical Engineering Journal. – 2020. – T. 379. – C. 122322.
60. Chen, S. A novel strategy for preparation of an effective and stable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of dye / S. Chen, Y. Wu, G. Li, J. Wu, et al. //Applied Clay Science. – 2017. – T. 136. – C. 103-111.
61. Dias, F. F. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton / F. F. Dias, A. A. Oliveira, A. P. Arcanjo, F. C. Moura, et al. //Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – T. 186. – C. 136-142.
62. da Silva Leite, L. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation / L. da Silva Leite, B. de Souza Maselli, G. de Aragão Umbuzeiro, R. F. P. Nogueira, et al. //Chemosphere. – 2016. – T. 148. – C. 511-517.
63. Isaev, A. B. Oxidation of azodye Direct Black 22 by Fenton and photo-Fenton processes / A. B. Isaev, M. A. Alieva, A. K. Idrisova //Butlerov Communications. – 2018. – T. 53. – №. 2. – C. 104.
64. Bokhari, T. H. UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/SnO₂ and Fe/H₂O₂ based advanced oxidation processes for the degradation of disperse violet 63 in aqueous medium / T. H. Bokhari, N. Ahmad, M. I. Jilani, M. Saeed, et al. //Materials Research Express. – 2020. – T. 7. – №. 1. – C. 015531.
65. do Nascimento, G. E. Photo-assisted degradation, toxicological assessment, and modeling using artificial neural networks of reactive gray BF-2R dye / G. E. do Nascimento, D. C. Napoleão, P. K. de Aguiar Silva, R. M. da Rocha Santana, et al. //Water, Air, & Soil Pollution. – 2018. – T. 229. – C. 1-15.

66. de Moraes, N. F. S. Performance verification of different advanced oxidation processes in the degradation of the dye acid violet 17: reaction kinetics, toxicity and degradation prediction by artificial neural networks / N. F. de Moraes, R. M. Santana, R. K. Gomes, S. G. Santos Junior, et al. //Chemical Papers. – 2021. – T. 75. – C. 539-552.
67. Eloussaief, M. Fe-rich aragonite concretions applied to industrial dye purification using Fenton and photo-Fenton technologies / M. Eloussaief, W. Hamza, G. Ghorbali, N. Kallel, M. Benzina //Waste and Biomass Valorization. – 2021. – T. 12. – C. 3303-3313.
68. da Rocha Santana, R. M. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes / R. M. da Rocha Santana, G. E. do Nascimento, P. K. de Aguiar Silva, A. L. A. de Lucena et al. //Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. – 2018. – C. e5-e5.
69. Thomas, S. Oxidative degradation of Acid Red 1 in aqueous medium / S. Thomas, R. Sreekanth, V. A. Sijumon, U. K. Aravind, C. T. Aravindakumar //Chemical Engineering Journal. – 2014. – T. 244. – C. 473-482.
70. Clarizia, L. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review / L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi //Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – T. 209. – C. 358-371.
71. He, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H₂O₂/iron oxide dispersions at neutral pHs / J. He, X. Tao, W. Ma, J. Zhao //Chemistry Letters. – 2002. – T. 31. – №. 1. – C. 86-87.
72. Klamerth, N. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: a comparison / N. Klamerth, S. Malato, A. Agüera, A. Fernández-Alba //Water research. – 2013. – T. 47. – №. 2. – C. 833-840.
73. Hartmann, M. Wastewater treatment with heterogeneous Fenton-type catalysts based on porous materials / M. Hartmann, S. Kullmann, H. Keller //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – T. 20. – №. 41. – C. 9002-9017.

74. Leonel, A. G. Advanced functional nanostructures based on magnetic iron oxide nanomaterials for water remediation: a review / A. G. Leonel, A. A. P. Mansur, H. S. Mansur //Water research. – 2021. – T. 190. – C. 116693.
75. Soon, A. N. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process / A. N. Soon, B. H. Hameed //Desalination. – 2011. – T. 269. – №. 1-3. – C. 1-16.
76. Lan, H. Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe₂O₃ supported on activated carbon fiber / H. Lan, A. Wang, R. Liu, H. Liu, J. Qu //Journal of Hazardous Materials. – 2015. – T. 285. – C. 167-172.
77. Isaev, A. B. Electrochemical synthesis and photocatalytic properties of α -Fe₂O₃ / A. B. Isaev, N. S. Shabanov, F. F. Orudzhev, K. M. Giraev, R. M. Emirov //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2017. – T. 17. – №. 7. – C. 4498-4503.
78. Zhou, L. Highly efficient photo-Fenton degradation of methyl orange facilitated by slow light effect and hierarchical porous structure of Fe₂O₃-SiO₂ photonic crystals / L. Zhou, J. Lei, L. Wang, Y. Liu, J. Zhang //Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 237. – C. 1160-1167.
79. Ben Ayed, S. Cationic dye degradation and real textile wastewater treatment by heterogeneous photo-fenton, using a novel natural catalyst / S. Ben Ayed, M. Azam, S. I. Al-Resayes, F. Ayari, L. Rizzo //Catalysts. – 2021. – T. 11. – №. 11. – C. 1358.
80. Liu, Y. Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions / Y. Liu, W. Jin, Y. Zhao, G. Zhang, W. Zhang //Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – T. 206. – C. 642-652.
81. Amorim, C. C. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes / C. C. Amorim, M. M. Leão, R. F. Moreira, J. D. Fabris, A. B. Henriques //Chemical Engineering Journal. – 2013. – T. 224. – C. 59-66.

82. Devi L. G. Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder / L. G. Devi, K. A. Raju, S. G. Kumar, K. E. Rajashekhar //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2011. – T. 42. – №. 2. – C. 341-349.
83. Brindha, R. Fe⁰ catalyzed photo-Fenton process to detoxify the biodegraded products of azo dye Mordant Yellow 10 / R. Brindha, P. Muthuselvam, S. Senthilkumar, P. Rajaguru //Chemosphere. – 2018. – T. 201. – C. 77-95.
84. Hernández-Oloño, J. T. A novel heterogeneous photo-Fenton Fe/Al₂O₃ catalyst for dye degradation / J. T. Hernández-Oloño, A. Infantes-Molina, D. Vargas-Hernández, D. G. Domínguez-Talamantes, et al. //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – T. 421. – C. 113529.
85. Kasiri, M. B. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst / M. B. Kasiri, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh //Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – T. 84. – №. 1-2. – C. 9-15.
86. Guo, S. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃–Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism / S. Guo, G. Zhang, J. Wang //Journal of colloid and interface science. – 2014. – T. 433. – C. 1-8.
87. Zhang, X. Potassium ferrite as heterogeneous photo-fenton catalyst for highly efficient dye degradation / X. Zhang, Z. Geng, J. Jian, Y. He //Catalysts. – 2020. – T. 10. – №. 3. – C. 293.
88. Ye, Y. Photocatalytic, Fenton and photo-Fenton degradation of RhB over Z-scheme g-C₃N₄/LaFeO₃ heterojunction photocatalysts / Y. Ye, H. Yang, X. Wang, W. Feng //Materials Science in Semiconductor Processing. – 2018. – T. 82. – C. 14-24.
89. Severo, E. C. Degradation of Amaranth azo dye in water by heterogeneous photo-Fenton process using FeWO₄ catalyst prepared by microwave irradiation / E. D. C. Severo, C. G. Anchietta, V. S. Foletto, R. C. Kuhn, et al. //Water Science and Technology. – 2016. – T. 73. – №. 1. – C. 88-94.

90. Ramos, R. O. Degradation of indigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison of pathways, products and kinetics / R. O. Ramos, M. V. Albuquerque, W. S. Lopes, J. T. Sousa, V. D Leite // *Journal of Water Process Engineering*. – 2020. – T. 37. – C. 101535.
91. Bouafia-Chergui S. Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41 / S. Bouafia-Chergui, N. Oturan, H. Khalaf, M. A. Oturan // *Journal of Environmental Science and Health Part A*. – 2010. – T. 45. – №. 5. – C. 622-629.
92. García-Montaña J. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes / J. García-Montaña, L. Pérez-Estrada, I. Oller, M. I. Maldonado, et al. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2008. – T. 195. – №. 2-3. – C. 205-214.
93. Monteagudo, J. M. Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II / J. M. Monteagudo, A. Durán, I. San Martín, M. Aguirre // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – T. 89. – №. 3-4. – C. 510-518.
94. Maezono T. et al. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II / T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase // *Chemosphere*. – 2011. – T. 82. – №. 10. – C. 1422-1430.
95. Macías-Sánchez, J. Performance of the photo-Fenton process in the degradation of a model azo dye mixture / J. Macías-Sánchez, L. Hinojosa-Reyes, J. L. Guzmán-Mar, J. M. Peralta-Hernández, A. Hernández-Ramírez // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2011. – T. 10. – C. 332-337.
96. Lee, J. M. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂ / J. M. Lee, M. S. Kim, B. Hwang, W. Bae, B. W. Kim // *Dyes and Pigments*. – 2003. – T. 56. – №. 1. – C. 59-67.

97. Xu, Z. Photo-Fenton-like degradation of azo dye methyl orange using synthetic ammonium and hydronium jarosite / Z. Xu, J. Liang, L. Zhou, //Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – T. 546. – C. 112-118.
98. Neamtu, M. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes / M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2003. – T. 161. – №. 1. – C. 87-93.
99. García-Montaña, J. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal / J. García-Montaña, N. Ruiz, I. Munoz, X. Domenech //Journal of hazardous materials. – 2006. – T. 138. – №. 2. – C. 218-225.
100. Kusic, H., Koprivanac N., Srsan L. Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study //Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry. – 2006. – T. 181. – №. 2-3. – C. 195-202.
101. Trovó, A. G. Degradation of Acid Blue 161 by Fenton and photo-Fenton processes / A. G. Trovó, A. K. Hassan, M. Sillanpää, W. Z. Tang, //International journal of environmental science and technology. – 2016. – T. 13. – C. 147-158.
102. Chacón, J. M. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process / J. M. Chacón, M. T. Leal, M. Sánchez, E. R. Bandala //Dyes and pigments. – 2006. – T. 69. – №. 3. – C. 144-150.
103. Durán, A. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor / A. Durán, J. M. Monteagudo, E. Amores //Applied Catalysis B: Environmental. – 2008. – T. 80. – №. 1-2. – C. 42-50.
104. Ahmed, Y. Degradation and mineralization of methylene blue using a heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible and solar light irradiation / Y. Ahmed, Z. Yaakob, P. Akhtar //Catalysis Science & Technology. – 2016. – T. 6. – №. 4. – C. 1222-1232.
105. Kirchon, A. Effect of isomorphic metal substitution on the fenton and photo-fenton degradation of methylene blue using Fe-based metal–organic frameworks

- / A. Kirchon, P. Zhang, J. Li, E. A. Joseph, W. Chen, H. C. Zhou //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – T. 12. – №. 8. – C. 9292-9299.
106. Al-Kahtani, A. A. Photocatalytic degradation of Maxilon CI basic dye using CS/CoFe₂O₄/GONCs as a heterogeneous photo-Fenton catalyst prepared by gamma irradiation / A. A. Al-Kahtani, M. F. Abou Taleb //Journal of hazardous materials. – 2016. – T. 309. – C. 10-19.
 107. Liu T. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe (III)–SiO₂ catalyst / T. Liu, H. You, Q. Chen //Journal of Hazardous Materials. – 2009. – T. 162. – №. 2-3. – C. 860-865.
 108. Zhang, H. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method / H. Zhang, D. Zhang, J. Zhou //Journal of hazardous materials. – 2006. – T. 135. – №. 1-3. – C. 106-111.
 109. Ramirez, J. H. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay / J. H. Ramirez, C. A. Costa, L. M. Madeira, G. Mata, et al. //Applied Catalysis B: Environmental. – 2007. – T. 71. – №. 1-2. – C. 44-56.
 110. Isaev, A. B. Effect of oxygen pressure on the electrochemical oxidation of Chrome Brown azo dye / A. B. Isaev, Z. M. Aliev //Russian Journal Of Applied Chemistry. – 2012. – T. 85. – C. 776-781.
 111. Qiu, S. Kinetic modeling of the electro-Fenton process: quantification of reactive oxygen species generation / S. Qiu, D. He, J. Ma, T. Liu, T. D. Waite //Electrochimica Acta. – 2015. – T. 176. – C. 51-58.
 112. Sennaoui, A. Advanced oxidation of reactive yellow 17 dye: a comparison between Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, anodic oxidation and heterogeneous photocatalysis processes / A. Sennaoui, S. Alahiane, F. Sakr, A. Assabbane, E. H. A. Addi, M. Hamdani //Portugaliae Electrochimica Acta. – 2018. – T. 36. – №. 3. – C. 163-178.
 113. Kuleyin, A. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode / A. Kuleyin, A. Gök, F.

- Akbal //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – T. 9. – №. 1. – C. 104782.
114. Peralta-Hernández, J. M. In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: a potentially important new water treatment technology / J. M. Peralta-Hernández, Y. Meas-Vong, F. J. Rodríguez, T. W. Chapman, et al. //Water research. – 2006. – T. 40. – №. 9. – C. 1754-1762.
 115. Kourdali, S. Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase/ S. Kourdali, A. Badis, A. Boucherit //Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2014. – T. 110. – C. 110-120.
 116. Ramirez-Pereda, B. Effective electro-fenton treatment for a real textile effluent: a case study / B. Ramirez-Pereda, A. Álvarez-Gallegos, Y. A. Bustos-Terrones, S. Silva-Martínez, A. Hernández-Pérez //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – T. 37. – C. 101434.
 117. Brillas, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review / E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle //Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – T. 166. – C. 603-643.
 118. Brillas, E. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry / E. Brillas, I. Sirés, M. A. Oturan //Chemical reviews. – 2009. – T. 109. – №. 12. – C. 6570-6631.
 119. Ganiyu, S. O. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment / S. O. Ganiyu, M. Zhou, C. A. Martínez-Huitle //Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – T. 235. – C. 103-129.
 120. Nidheesh, P. V. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview / P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi //Desalination. – 2012. – T. 299. – C. 1-15.
 121. He, H. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment / H. He, Z. Zhou //Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2017. – T. 47. – №. 21. – C. 2100-2131.

122. Peralta-Hernández, J. M. Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment / J. M. Peralta-Hernández, C. A. Martínez-Huitl, J. L. Guzmán-Mar, A. Hernández-Ramírez //Journal of Environmental Engineering and Management. – 2009. – T. 19. – №. 5. – C. 257-265.
123. Wang, Z. Recent advances and trends of heterogeneous electro-Fenton process for wastewater treatment-review / Z. Wang, M. Liu, F. Xiao, G. Postole, H. Zhao, G. Zhao //Chinese Chemical Letters. – 2022. – T. 33. – №. 2. – C. 653-662.
124. Lahkimi, A. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process / A. Lahkimi, M. A. Oturan, N. Oturan, M. Chaouch //Environmental Chemistry Letters. – 2007. – T. 5. – C. 35-39.
125. Brillas, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review / E. Brillas //Separation and Purification Technology. – 2022. – T. 284. – C. 120290.
126. Banuelos, J. A. Electrochemically prepared iron-modified activated carbon electrodes for their application in electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes / J. A. Banuelos, O. García-Rodríguez, F. J., Rodríguez-Valadez L. A. Godínez //Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – T. 162. – №. 9. – C. E154.
127. Wang, C. T. COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode / C. T. Wang, W. L. Chou, M. H. Chung, Y. M. Kuo //Desalination. – 2010. – T. 253. – №. 1-3. – C. 129-134.
128. García-Rodríguez, O. Use of a carbon felt–iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes / O. García-Rodríguez, J. A. Bañuelos, A. El-Ghenymy, L. A. Godínez, E. Brillas, F. J. Rodríguez-Valadez //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – T. 767. – C. 40-48.

129. El-Ghenymy, A. Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye / A. El-Ghenymy, F. Centellas, R. M. Rodríguez, P. L. Cabot, J. A. Garrido, I. Sirés, E. Brillas // *Electrochimica Acta*. – 2015. – T. 182. – C. 247-256.
130. Alcocer, S. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor / S. Alcocer, A. Picos, A. R. Uribe, T. Pérez, J. M. Peralta-Hernández // *Chemosphere*. – 2018. – T. 205. – C. 682-689.
131. Dos Santos, A. J. Total mineralization of mixtures of Tartrazine, Ponceau SS and Direct Blue 71 azo dyes by solar photoelectro-Fenton in pre-pilot plant / A. J. Dos Santos, I. Sirés, C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas // *Chemosphere*. – 2018. – T. 210. – C. 1137-1144.
132. Khataee, A. R. Treatment of a dye solution using photoelectro-fenton process on the cathode containing carbon nanotubes under recirculation mode: Investigation of operational parameters and artificial neural network modeling / A. R. Khataee, B. Vahid, B. Behjati, M. Safarpour, // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. – 2013. – T. 32. – №. 3. – C. 557-563.
133. Khataee, A. Kinetic modeling of a triarylmethane dye decolorization by photoelectro-Fenton process in a recirculating system: nonlinear regression analysis / A. Khataee, B. Vahid, B. Behjati, M. Safarpour, S. W. Joo, // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2014. – T. 92. – №. 2. – C. 362-367.
134. Zahrani, A. A. Using heterogeneous Fe-ZSM-5 nanocatalyst to improve the electro Fenton process for acid blue 25 removal in a novel reactor with orbiting electrodes / A. A. Zahrani, B. Ayati // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – T. 873. – C. 114456.
135. Akerdi, A. G. Comparative study of GO and reduced GO coated graphite electrodes for decolorization of acidic and basic dyes from aqueous solutions through heterogeneous electro-Fenton process / A. G. Akerdi, Z. Es'haghzade,

- S. H. Bahrami, M. Arami //Journal of environmental chemical engineering. – 2017. – T. 5. – №. 3. – C. 2313-2324.
136. Xu, J. F. Altered microRNA expression profile in exosomes during osteogenic differentiation of human bone marrow-derived mesenchymal stem cells / J. F. Xu, G. H. Yang, X. H. Pan, S. J. Zhang, et al. //PloS one. – 2014. – T. 9. – №. 12. – C. e114627.
 137. Ruiz, E. J. Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode / E. J. Ruiz, C. Arias, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, J. M. Peralta-Hernández //Chemosphere. – 2011. – T. 82. – №. 4. – C. 495-501.
 138. Hafaiedh, N. B. Iron oxide nanoparticles as heterogeneous electro-Fenton catalysts for the removal of AR18 azo dye / N. B. Hafaiedh, F. Fourcade, N. Bellakhal, A. Amrane //Environmental Technology. – 2018.
 139. Vasconcelos, V. M. Electrochemical degradation of RB-5 dye by anodic oxidation, electro-Fenton and by combining anodic oxidation–electro-Fenton in a filter-press flow cell //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – T. 765. – C. 179-187.
 140. Iranpour, F. Application of response surface methodology for optimization of reactive black 5 removal by three-dimensional electro-Fenton process / F. Iranpour, H. Pourzamani, N. Mengelizadeh, P. Bahrami, H. Mohammadi //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – T. 6. – №. 2. – C. 3418-3435.
 141. Elbatea, A. A. Removal of reactive red 195 from dyeing wastewater using electro-Fenton process in a cell with oxygen sparged fixed bed electrodes / A. A. Elbatea, S. A. Nosier, A. A. Zatout, I. Hassan, et al. //Journal of Water Process Engineering. – 2021. – T. 41. – C. 102042.
 142. Ebratkhahan, M. Removal of neutral red dye via electro-fenton process: A response surface methodology modeling / M. Ebratkhahan, S. Naghash Hamed, M. Zarei, A. Jafarizad, M. Rostamizadeh //Electrocatalysis. – 2021. – T. 12. – №. 5. – C. 579-594.

143. Garcia-Segura, S. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters / S. Garcia-Segura, E. Brillas //Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2017. – T. 31. – C. 1-35.
144. Isaev, A. B. Photoelectrochemical oxidation of CI Direct Black 22 azo dye under elevated oxygen pressure / A. B. Isaev, Z. M. Aliev, N. A. Adamadzieva //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – T. 85. – C. 765-769.
145. Isaev, A. B. Influence of oxygen pressure to photoelectrochemical oxidation CI direct black 22 on TiO₂ nanotube array photoanode / A. B. Isaev, N. S. Shabanov, F. F. Orudzhev //International Journal of Environmental Science and Technology. – 2018. – T. 15. – C. 1609-1618.
146. Brillas, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies / E. Brillas //Chemosphere. – 2020. – T. 250. – C. 126198.
147. Laghrib, F. Advanced oxidation processes: photo-electro-Fenton remediation process for wastewater contaminated by organic azo dyes / F. Laghrib, M. Bakasse, S. Lahrich, M. A. El Mhammedi //International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2021. – T. 101. – №. 15. – C. 2947-2962.
148. Espinoza C. et al. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant / C. Espinoza, J. Romero, L. Villegas, L. Cornejo-Ponce, R. Salazar //Journal of hazardous materials. – 2016. – T. 319. – C. 24-33.
149. Dos Santos, A. J. Electrochemical advanced oxidation processes as decentralized water treatment technologies to remediate domestic washing machine effluents / A. J. Dos Santos, E. C. T. D. A. Costa, D. R. da Silva, S. Garcia-Segura, C. A. Martínez-Huitle //Environmental Science and Pollution Research. – 2018. – T. 25. – C. 7002-7011.

150. Garcia-Segura, S. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: decolorization, kinetics and degradation routes / S. Garcia-Segura, E. Brillas // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – T. 181. – C. 681-691.
151. Garcia-Segura, S. Advances in solar photoelectro-Fenton: Decolorization and mineralization of the Direct Yellow 4 diazo dye using an autonomous solar pre-pilot plant / S. Garcia-Segura, E. Brillas // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 140. – C. 384-395.
152. Florenza, X. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products / X. Florenza, A. M. S. Solano, F. Centellas, C. A. Martínez-Huitle, E. Brillas, S. Garcia-Segura // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 142. – C. 276-288.
153. Almeida, L. C. Combined photoelectrocatalytic/electro-Fenton process using a Pt/TiO₂NTs photoanode for enhanced degradation of an azo dye: a mechanistic study / L. C. Almeida, B. F. Silva, M. V. B. Zanoni // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2014. – T. 734. – C. 43-52.
154. Djafarzadeh, N. Optimization of the oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process under visible light for removal of Reactive Red 195 using a carbon paper cathode / N. Djafarzadeh, M. Zarei, B. Behjati, A. R. Khataee // *Research on Chemical Intermediates*. – 2013. – T. 39. – C. 3355-3369.
155. Almeida, L. C. Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: kinetics study and oxidation pathway / Almeida L. C., Silva B. F., Zanoni M. V. B. // *Chemosphere*. – 2015. – T. 136. – C. 63-71.
156. Almeida, L. C. Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process / L. C. Almeida, S. Garcia-Segura, C. Arias, N. Bocchi, E. Brillas // *Chemosphere*. – 2012. – T. 89. – №. 6. – C. 751-758.

157. Iranifam, M. Decolorization of CI Basic Yellow 28 solution using supported ZnO nanoparticles coupled with photoelectro-Fenton process/ M. Iranifam, M. Zarei, A. R. Khataee //Journal of electroanalytical chemistry. – 2011. – T. 659. – №. 1. – C. 107-112.
158. Bedolla-Guzman, A. Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye / A. Bedolla-Guzman, I. Sirés, A. Thiam, J. M. Peralta-Hernández, et al. //Electrochimica Acta. – 2016. – T. 206. – C. 307-316.
159. Borràs, N. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of cyanazine using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode / N. Borràs, C. Arias, R. Oliver, E. Brillas //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2013. – T. 689. – C. 158-167.
160. Dükkancı, M. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light / M. Dükkancı, M. Vinatoru, T. J. Mason //Ultrasonics Sonochemistry. – 2014. – T. 21. – №. 2. – C. 846-853.
161. Ince, N. H. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination / N. H. Ince //Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – T. 40. – C. 97-103.
162. Al-Bsoul, A. Optimal conditions for olive mill wastewater treatment using ultrasound and advanced oxidation processes / A. Al-Bsoul, M. Al-Shannag, M. Tawalbeh, A. A. Al-Taani, et al. //Science of The Total Environment. – 2020. – T. 700. – C. 134576.
163. Moradi, M. A review on pollutants removal by Sono-photo-Fenton processes / M. Moradi, A. Elahinia, Y. Vasseghian, E. N. Dragoi, F. Omid, A. M. Khaneghah //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – T. 8. – №. 5. – C. 104330.
164. Siddique, M. Synergistic effects of combining ultrasound with the Fenton process in the degradation of Reactive Blue 19 / M. Siddique, R. Farooq, G. J. Price //Ultrasonics sonochemistry. – 2014. – T. 21. – №. 3. – C. 1206-1212.

165. Cai, M. Sono-advanced Fenton decolorization of azo dye Orange G: Analysis of synergistic effect and mechanisms / M. Cai, J. Su, G. Lian, X. Wei, et al. //Ultrasonics sonochemistry. – 2016. – T. 31. – C. 193-200.
166. Scaria, J. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process / J. Scaria, A. Gopinath, P. V. Nidheesh //Journal of Cleaner Production. – 2021. – T. 278. – C. 124014.
167. Maleki, A. Azo dye DB71 degradation using ultrasonic-assisted Fenton process: modeling and process optimization / A. Maleki, H. Daraei, E. A. Hosseini, S. Azizi, et al. //Arabian Journal for Science and Engineering. – 2015. – T. 40. – C. 295-301.
168. Jaafarzadeh, N. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment / N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi, M. Ghanbari, et al. //Journal of molecular liquids. – 2018. – T. 256. – C. 462-470.
169. Li, G. Degradation of RhB by a sono-Fenton-like process with an iron-foam in the presence of oxalic acid / G. Li, S. Qiu, F. Ma, Y. Ji, X. Jiang //Analytical Methods. – 2018. – T. 10. – №. 32. – C. 3976-3983.
170. Shokoofehpoor, F. Optimization of sono-Fenton degradation of Acid Blue 113 using iron vanadate nanoparticles / F. Shokoofehpoor, N. Chaibakhsh, A. Ghanadzadeh Gilani //Separation Science and Technology. – 2019. – T. 54. – №. 17. – C. 2943-2958.
171. Hassani, A. Heterogeneous sono-Fenton-like process using magnetic cobalt ferrite-reduced graphene oxide (CoFe₂O₄-rGO) nanocomposite for the removal of organic dyes from aqueous solution / A. Hassani, G. Çelikdağ, P. Eghbali, M. Sevim, et al. //Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – T. 40. – C. 841-852.
172. Hassani, A. Enhanced removal of basic violet 10 by heterogeneous sono-Fenton process using magnetite nanoparticles / A. Hassani, C. Karaca, S. Karaca, A. Khataee, et al. //Ultrasonics Sonochemistry. – 2018. – T. 42. – C. 390-402.
173. Chu, J. H. Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from

- aqueous solution / J. H. Chu, J. K. Kang, S. J. Park, C. G. Lee //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – T. 37. – C. 101455.
174. Khataee, A. Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye / A. Khataee, P. Gholami, B. Vahid, S. W. Joo //Ultrasonics sonochemistry. – 2016. – T. 32. – C. 357-370.
 175. Nas, M. S. Magnetic nanocomposites decorated on multiwalled carbon nanotube for removal of Maxilon Blue 5G using the sono-Fenton method / M. S. Nas, E. Kuyuldar, B. Demirkan, M. H. Calimli, et al. //Scientific reports. – 2019. – T. 9. – №. 1. – C. 10850.
 176. Jaafarzadeh, N. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment / N. Jaafarzadeh, A. Takdastan, S. Jorfi, F. Ghanbari, et al. //Journal of molecular liquids. – 2018. – T. 256. – C. 462-470.
 177. Basturk, E. Advanced oxidation of reactive blue 181 solution: A comparison between fenton and sono-fenton process / E. Basturk, M. Karatas //Ultrasonics sonochemistry. – 2014. – T. 21. – №. 5. – C. 1881-1885.
 178. Joseph, J. M. The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions / J. M. Joseph, H. Destailats, H. M. Hung, M. R. Hoffmann //The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – T. 104. – №. 2. – C. 301-307.
 179. Tahir, M. B. Recent advances on photocatalytic nanomaterials for hydrogen energy evolution in sustainable environment / M. B. Tahir, T. Nawaz, G. Nabi, M. Sagir, et al. //International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2021. – T. 101. – №. 14. – C. 2016-2034.
 180. Wang, N. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment / N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang //Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2016. – T. 4. – №. 1. – C. 762-787.

181. Bokare, A. D. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes / A. D. Bokare, W. Choi // *Journal of hazardous materials*. – 2014. – T. 275. – C. 121-135.
182. Garrido-Ramírez, E. G. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review / E. G. Garrido-Ramírez, B. K. G. Theng, M. L. Mora // *Applied Clay Science*. – 2010. – T. 47. – №. 3-4. – C. 182-192.
183. Wu, H. Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite / H. Wu, X. Dou, D. Deng, Y. Guan, et al // *Environmental technology*. – 2012. – T. 33. – №. 14. – C. 1545-1552.
184. Rivera, F. L. Fenton-like degradation enhancement of methylene blue dye with magnetic heating induction / F. L. Rivera, F. J. Recio, F. J. Palomares, J. Sánchez-Marcos, et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – T. 879. – C. 114773.
185. Cai, M. Q. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO₂ / M. Q. Cai, Y. Z. Zhu, Z. S. Wei, J. Q. Hu, et al. // *Science of the Total Environment*. – 2017. – T. 580. – C. 966-973.
186. Zhang, Y. Degradation of organic pollutants by an integrated photo-Fenton-like catalysis/immersed membrane separation system / Y. Zhang, Y. Xiong, Y. Tang, Y. Wang, et al. // *Journal of hazardous materials*. – 2013. – T. 244. – C. 758-764.
187. Lam, F. L. Y. pH-insensitive bimetallic catalyst for the abatement of dye pollutants by photo-fenton oxidation / F. L. Y. Lam, X. Hu // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2013. – T. 52. – №. 20. – C. 6639-6646.
188. Yaman, Y. C. Degradation of CI R eactive R ed 141 by heterogeneous F enton-like process over iron-containing ZSM-5 zeolites / Y. C. Yaman, G. Gündüz, M. Dükkancı // *Coloration Technology*. – 2013. – T. 129. – №. 1. – C. 69-75.
189. Rache, M. L. Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst—kinetics with a model based on the

- Fermi's equation / M. L. Rache, A. R. García, H. R. Zea, A. M. Silva, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – T. 146. – C. 192-200.
190. Ünnü, B. A. Heterogeneous Fenton-like oxidation of crystal violet using an iron loaded ZSM-5 zeolite / B. A. Ünnü, G. Gündüz, M. Dükkancı // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – T. 57. – №. 25. – C. 11835-11849.
 191. Song, H. et al. Rapid decolorization of dyes in heterogeneous Fenton-like oxidation catalyzed by Fe-incorporated Ti-HMS molecular sieves/ H. Song, C. Chen, H. Zhang, J. Huang // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2016. – T. 4. – №. 1. – C. 460-467.
 192. Wang, L. Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation / L. Wang, Y. Yao, Z. Zhang, L. Sun, et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – T. 251. – C. 348-354.
 193. Zhang, C. Nanoscale zero-valent iron/AC as heterogeneous Fenton catalysts in three-dimensional electrode system / C. Zhang, L. Zhou, J. Yang, X. Yu, et al. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2014. – T. 21. – C. 8398-8405.
 194. Duarte, F. Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels / F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, L. M. Madeira // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – T. 85. – №. 3-4. – C. 139-147.
 195. Ramirez, J. H. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts / J. H. Ramirez, F. J. Maldonado-Hódar, A. F. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – T. 75. – №. 3-4. – C. 312-323.
 196. Vu, A. T. Preparation of mesoporous $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes / A. T. Vu, T. N. Xuan, C. H. Lee // *Journal of Water Process Engineering*. – 2019. – T. 28. – C. 169-180.

197. Fang, Z. Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic Fe₃O₄-MnO₂ nanocomposites as catalysts / Z. D. Fang, K. Zhang, J. Liu, J. Y. Fan, et al. //Water Science and Engineering. – 2017. – T. 10. – №. 4. – C. 326-333.
198. Liu, X. Decoloration of methylene blue by heterogeneous Fenton-like oxidation on Fe₃O₄/SiO₂/C nanospheres in neutral environment / X. Liu, C. Sun, L. Chen, H. Yang, et al. //Materials Chemistry and Physics. – 2018. – T. 213. – C. 231-238.
199. Ersöz, G. Fenton-like oxidation of Reactive Black 5 using rice husk ash-based catalyst / G. Ersöz //Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – T. 147. – C. 353-358.
200. Herney-Ramirez, J. Experimental design to optimize the oxidation of Orange II dye solution using a clay-based Fenton-like catalyst / J. Herney-Ramirez, M. Lampinen, M. A. Vicente, C. A. Costa, et al. //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2008. – T. 47. – №. 2. – C. 284-294.
201. Yip, A. C. K. Chemical-vapor-deposited copper on acid-activated bentonite clay as an applicable heterogeneous catalyst for the photo-Fenton-like oxidation of textile organic pollutants / A. C. K. Yip, F. L. Y. Lam, X. Hu //Industrial & engineering chemistry research. – 2005. – T. 44. – №. 21. – C. 7983-7990.
202. Arshadi, M. Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes / M. Arshadi, M. K. Abdolmaleki, F. Mousavinia, A. Khalafi-Nezhad, et al. //Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – T. 112. – C. 113-121.
203. Jia, Z. Amorphous Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy: An efficient and reusable photo-enhanced Fenton-like catalyst in degradation of cibacron brilliant red 3B-A dye under UV-vis light / Z. Jia, W. C. Zhang, W. M. Wang, D. Habibi, L. C. Zhang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – T. 192. – C. 46-56.
204. Wu, Q. Synthesis and application of rGO/CoFe₂O₄ composite for catalytic degradation of methylene blue on heterogeneous Fenton-like oxidation / Q. Wu,

- H. Zhang, L. Zhou, C. Bao, et al. //Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – T. 67. – C. 484-494.
205. Mesquita, I. Treatment of azo dye-containing wastewater by a Fenton-like process in a continuous packed-bed reactor filled with activated carbon / I. Mesquita, L. C. Matos, F. Duarte, F. J. Maldonado-Hódar, et al. //Journal of hazardous materials. – 2012. – T. 237. – C. 30-37.
 206. Park, J. H. Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst / J. H. Park, J. J. Wang, R. Xiao, N. Tafti, et al. //Bioresource Technology. – 2018. – T. 249. – C. 368-376.
 207. Zubir, N. A. Optimisation of graphene oxide–iron oxide nanocomposite in heterogeneous Fenton-like oxidation of Acid Orange 7 / N. A. Zubir, C. Yacou, X. Zhang, J. C. D. da Costa //Journal of environmental chemical engineering. – 2014. – T. 2. – №. 3. – C. 1881-1888.
 208. Khataee, A. Iron rich laterite soil with mesoporous structure for heterogeneous Fenton-like degradation of an azo dye under visible light / A. Khataee, F. Salahpour, M. Fathinia, B. Seyyedi, B. Vahid //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – T. 26. – C. 129-135.
 209. Oladipo, A. A. Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions / A. A. Oladipo, A. O. Ifebajo, M. Gazi, //Applied Catalysis B: Environmental. – 2019. – T. 243. – C. 243-252.
 210. Wu, Y. Heterogeneous Fenton-like oxidation of malachite green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst / Y. Wu, S. Zeng, F. Wang, M. Megharaj, R. Naidu //Separation and Purification technology. – 2015. – T. 154. – C. 161-167.
 211. Tang, X. Sulfidation modified Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient Fenton-like catalyst for azo dyes degradation at wide pH range / X. Tang, Z. Li, K. Liu, X. Luo, et al. //Powder Technology. – 2020. – T. 376. – C. 42-51.
 212. Liu, Y. Aligned α -FeOOH nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst / Y.

- Liu, X. Liu, Y. Zhao, D. D. Dionysiou //Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – T. 213. – C. 74-86.
213. de Oliveira, G. A. R. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes / G. A. R. de Oliveira //Chemico-biological interactions. – 2018. – T. 291. – C. 171-179.
 214. Herney-Ramirez, J. Degradation of acid orange 7 using a saponite-based catalyst in wet hydrogen peroxide oxidation: kinetic study with the Fermi's equation / J. Herney-Ramirez //Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – T. 101. – №. 3-4. – C. 197-205.
 215. Kumar, V. Decolorization of textile dye Rifafix Red 3BN by natural hematite and a comparative study on different types of Fenton process / V. Kumar, D. Ghime, P. Ghosh //Chemical Engineering Communications. – 2020. – T. 207. – №. 10. – C. 1380-1389.
 216. Kumar, V. Degradation of mixed dye via heterogeneous Fenton process: Studies of calcination, toxicity evaluation, and kinetics / V. Kumar //Water Environment Research. – 2020. – T. 92. – №. 2. – C. 211-221.
 217. Wang, Q. Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene / Q. Wang, S. Tian, P. Ning //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – T. 53. – №. 2. – C. 643-649.
 218. Xu, H. Y. Heterogeneous Fenton-like discoloration of Rhodamine B using natural schorl as catalyst: optimization by response surface methodology / H. Y. Xu //Environmental Science and Pollution Research. – 2013. – T. 20. – C. 5764-5772.
 219. Ghasemi, E. Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution / E. Ghasemi, H. Ziyadi, A. M. Afshar, M.Sillanpää //Chemical Engineering Journal. – 2015. – T. 264. – C. 146-151.
 220. Arshad, A. Graphene/Fe₃O₄ nanocomposite: Interplay between photo-Fenton type reaction, and carbon purity for the removal of methyl orange / A. Arshad, J. Iqbal, I. Ahmad, M. Israr //Ceramics International. – 2018. – T. 44. – №. 3. – C. 2643-2648.

221. Yin, R. Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: Adsorption and persulfate-based advanced oxidation / R. Yin, J. Sun, Y. Xiang, C. Shang //Journal of Cleaner Production. – 2018. – T. 178. – C. 441-448.
222. Ribeiro, R. S. Hybrid magnetic graphitic nanocomposites towards catalytic wet peroxide oxidation of the liquid effluent from a mechanical biological treatment plant for municipal solid waste / R. S. Ribeiro //Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – T. 219. – C. 645-657.
223. Ding, M. Novel α -Fe₂O₃/MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic acid / M. Ding, W. Chen, H. Xu, Z. Shen, et al. //Journal of hazardous materials. – 2020. – T. 382. – C. 121064.
224. Pouran, S. R. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions / S. R. Pouran, A. A. Raman A., W. M. A. W. Daud //Journal of Cleaner Production. – 2014. – T. 64. – C. 24-35.
225. Santhosh, C. Iron oxide nanomaterials for water purification / C. Santhosh, A. Malathi, E. Dhaneshvar, A. Bhatnagar, A. N. Grace, J. Madhavan //Nanoscale materials in water purification. – Elsevier, 2019. – C. 431-446.
226. Xiao, C. Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance / C. Xiao, J. Li, G. Zhang //Journal of cleaner production. – 2018. – T. 180. – C. 550-559.
227. Cheng, X. L. Cauliflower-like α -Fe₂O₃ microstructures: Toluene–water interface-assisted synthesis, characterization, and applications in wastewater treatment and visible-light photocatalysis / X. L. Cheng, J. S. Jiang, C. Y. Jin, C. C. Lin, et al. //Chemical Engineering Journal. – 2014. – T. 236. – C. 139-148.
228. Pang, Y. L. Synthesis, characteristics and sonocatalytic activities of calcined γ -Fe₂O₃ and TiO₂ nanotubes/ γ -Fe₂O₃ magnetic catalysts in the degradation of Orange G / Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, W. T. Chong, //Ultrasonics sonochemistry. – 2016. – T. 29. – C. 317-327.

229. Xiang, H. A low-cost solvent-free method to synthesize α -Fe₂O₃ nanoparticles with applications to degrade methyl orange in photo-fenton system / H. Xiang, G. Ren, X. Yang, D. Xu, et al. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2020. – T. 200. – C. 110744.
230. Mao, G. Y. Synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃/C nanocomposite as an efficient catalyst for the degradation of methylene blue / G. Y. Mao, F. X. Bu, W. Wang, D. M. Jiang, et al. // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – T. 57. – №. 20. – C. 9226-9236.
231. Cao, S. et al. Photoassisted hetero-Fenton degradation mechanism of Acid Blue 74 by a γ -Fe₂O₃ catalyst / S. Cao, F. Kang, P. Li, R. Chen, et al. // *RSC advances*. – 2015. – T. 5. – №. 81. – C. 66231-66238.
232. Orudzhev, F. F. Morphotropic Phase Boundary Enhanced Photocatalysis in Sm Doped BiFeO₃ / F. F. Orudzhev, N. M. R. Alikhanov, S. M. Ramazanov, D. S. Sobola, et al. // *Molecules*. – 2022. – T. 27. – №. 20. – C. 7029.
233. Alikhanov, N. M. R. Size-dependent structural parameters, optical, and magnetic properties of facile synthesized pure-phase BiFeO₃ / N. M. R. Alikhanov, M. K. Rabadanov, F. F. Orudzhev, S. K. Gadzhimagomedov, et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – T. 32. – C. 13323-13335.
234. Lassoued, A. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method / A. Lassoued, B. Dkhil, A. Gadri, S. Ammar, et al. // *Results in physics*. – 2017. – T. 7. – C. 3007-3015.
235. Hua, J. Hydrothermal synthesis and characterization of monodisperse α -Fe₂O₃ nanoparticles / J. Hua, J. Gengsheng // *Materials Letters*. – 2009. – T. 63. – №. 30. – C. 2725-2727.
236. Almeida, T. P. Process map for the hydrothermal synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods / T. P. Almeida // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – T. 113. – №. 43. – C. 18689-18698.

237. Rabiei, M. Measurement modulus of elasticity related to the atomic density of planes in unit cell of crystal lattices / M. Rabiei, A. Palevicius, A. Dashti, S. Nasiri, A. Monshi, et al. //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 19. – C. 4380.
238. Chen, L. Continuous shape-and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals / L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu, et al. //Inorganic chemistry. – 2010. – T. 49. – №. 18. – C. 8411-8420.
239. Brillas, E. Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. A review / E. Brillas //Separation and Purification Technology. – 2022. – T. 284. – C. 120290.
240. Mahmoud, Z. H. The magnetic properties of alpha phase for iron oxide NPs that prepared from its salt by novel photolysis method / Z. H. Mahmoud //Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. – 2017. – T. 9. – №. 8. – C. 29-33.
241. Zhong, Y. Controllable synthesis of TiO₂@ Fe₂O₃ core-shell nanotube arrays with double-wall coating as superb lithium-ion battery anodes / Y. Zhong //Scientific reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 40927.
242. Yamashita, T. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials / T. Yamashita, P. Hayes //Applied surface science. – 2008. – T. 254. – №. 8. – C. 2441-2449.
243. Zhang, C. Oxygen vacancy-engineered Fe₂O₃ nanocubes via a task-specific ionic liquid for electrocatalytic N₂ fixation / Zhang C //Chemical Communications. – 2019. – T. 55. – №. 51. – C. 7370-7373.
244. Liang, X. Mesoporous poorly crystalline α -Fe₂O₃ with abundant oxygen vacancies and acid sites for ozone decomposition / Liang X. //Science of The Total Environment. – 2022. – T. 804. – C. 150161.
245. Sang, Y. Constructing oxygen vacancy-enriched Fe₂O₃@ NiO heterojunctions for highly efficient electrocatalytic alkaline water splitting / Y. Sang, X. Cao, G. Ding, Z. Guo, et al. //Crystengcomm. – 2022. – T. 24. – №. 1. – C. 199-207.
246. Chan, J. Y. T. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α -Fe₂O₃) {104}, {113} and {001} surface facets / J. Y. T. Chan, S. Y. Ang, E. Y. Ye, et

- al. //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – T. 17. – №. 38. – C. 25333-25341.
247. Neyens, E. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique / E. Neyens, J. Baeyens //Journal of Hazardous materials. – 2003. – T. 98. – №. 1-3. – C. 33-50.
 248. Tian, C. M. Electronic structure, optical properties, and photoelectrochemical activity of Sn-doped Fe₂O₃ thin films / C. M. Tian, W. W. Li, Y. M. Lin, et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – T. 124. – №. 23. – C. 12548-12558.
 249. Sivula, K. Cover Picture: Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes (ChemSusChem 4/2011) / K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel //ChemSusChem. – 2011. – T. 4. – №. 4. – C. 417-417.
 250. Cornell, R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses. – Weinheim: Wiley-vch, 2003. – T. 664.
 251. Magomedova, A. Magnetically Separable Mixed-Phase α/γ -Fe₂O₃ Catalyst for Photo-Fenton-like Oxidation of Rhodamine B / A. Magomedova, A. Isaev, F. Orudzhev, D. Sobola, et al //Catalysts. – 2023. – T. 13. – №. 5. – C. 872.
 252. Gar Alalm, M. Investigation of optimum conditions and costs estimation for degradation of phenol by solar photo-Fenton process / M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara //Applied Water Science. – 2017. – T. 7. – C. 375-382. (про кинетику статья подходящая под уравнения)
 253. Pal, M. Facile functionalization of Fe₂O₃ nanoparticles to induce inherent photoluminescence and excellent photocatalytic activity / M. Pal, R. Rakshit, K. Mandal //Applied Physics Letters. – 2014. – T. 104. – №. 23.
 254. Yan, S. An ultrahigh-sensitivity and selective sensing material for ethanol: α/γ -Fe₂O₃ mixed-phase mesoporous nanofibers / S. Yan, G. Zan, Q. Wu //Nano Research. – 2015. – T. 8. – C. 3673-3686.
 255. Huang, D. Assembling a high-performance acetone sensor based on MOFs-derived porous bi-phase α/γ -Fe₂O₃ nanoparticles combined with Ti₃C₂Tx

- nanosheets / D. Huang //Chemical Engineering Journal. – 2022. – T. 428. – C. 131377.
256. Kashyap, S. J. Iron oxide (Fe_2O_3) synthesized via solution-combustion technique with varying fuel-to-oxidizer ratio: FT-IR, XRD, optical and dielectric characterization / S. J. Kashyap, R. Sankannavar, G. M. Madhu //Materials Chemistry and Physics. – 2022. – T. 286. – C. 126118.
 257. Chernyshova, I. V. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition / I. V. Chernyshova, M. F. Hochella Jr, A. S. Madden //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – T. 9. – №. 14. – C. 1736-1750.
 258. El Mendili, Y. New evidences of in situ laser irradiation effects on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles: a Raman spectroscopic study / Y. El Mendili //Journal of Raman Spectroscopy. – 2011. – T. 42. – №. 2. – C. 239-242.
 259. Wang, L. Electrospun hollow cage-like $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ microspheres: synthesis, formation mechanism, and morphology-preserved conversion to Fe nanostructures / L. Wang, X. Lu, C. Han, R. Lu, et al. //CrystEngComm. – 2014. – T. 16. – №. 46. – C. 10618-10623.
 260. Jain, S. Significance of interface barrier at electrode of hematite hydroelectric cell for generating ecopower by water splitting/ S. Jain, J. Shah, N. S. Negi, C. Sharma, et al. //International Journal of Energy Research. – 2019. – T. 43. – №. 9. – C. 4743-4755.
 261. Jubb, A. M., Allen H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition / A. M. Jubb, H. C. Allen //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – T. 2. – №. 10. – C. 2804-2812.
 262. Bahari, A. Characteristics of Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles as suitable candidates in the field of nanomedicine / A. Bahari //Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2017. – T. 30. – C. 2165-2174.

263. Han, Q. Growth and properties of single-crystalline γ -Fe₂O₃ nanowires / Q. Han, Liu, Y. Xu, Chen, Wang, et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – T. 111. – №. 13. – C. 5034-5038.
264. Sun, Y. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles / Y. P. Sun, X. Q. Li, J. Cao, et al. //Advances in colloid and interface science. – 2006. – T. 120. – №. 1-3. – C. 47-56.
265. Yamashita, T. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials / T. Yamashita, P. Hayes //Applied surface science. – 2008. – T. 254. – №. 8. – C. 2441-2449.
266. Pandey, J. Catalytic application of oxygen vacancies induced by Bi³⁺ incorporation in ThO₂ samples obtained by solution combustion synthesis / J. Pandey, A. Sethi, S. Uma, R. Nagarajan //ACS omega. – 2018. – T. 3. – №. 7. – C. 7171-7181.
267. Flak, D. In situ ambient pressure XPS observation of surface chemistry and electronic structure of α -Fe₂O₃ and γ -Fe₂O₃ nanoparticles / D. Flak, Q. Chen, B. S. Mun, Z. Liu, et al. //Applied Surface Science. – 2018. – T. 455. – C. 1019-1028.
268. Tian, C. M. Electronic structure, optical properties, and photoelectrochemical activity of Sn-doped Fe₂O₃ thin films / C. M. Tian, W. W. Li, Y. M. Lin, Z. Z. Yang, et al. //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – T. 124. – №. 23. – C. 12548-12558.
269. Dai, H. Oxalate enhanced degradation of Orange II in heterogeneous UV-Fenton system catalyzed by Fe₃O₄@ γ -Fe₂O₃ composite / H. Dai, S. Xu, J. Chen, X. Miao, J. Zhu //Chemosphere. – 2018. – T. 199. – C. 147-153.
270. Chen, J. UV-Fenton discolouration and mineralization of Orange II over hydroxyl-Fe-pillared bentonite / J. Chen, L. Zhu //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2007. – T. 188. – №. 1. – C. 56-64.
271. Jiang, J. Visible-light-driven photo-Fenton reaction with α -Fe₂O₃/BiOI at near neutral pH: Boosted photogenerated charge separation, optimum operating

- parameters and mechanism insight / J. Jiang, J. Gao, T. Li, Y. Chen, et al. //Journal of colloid and interface science. – 2019. – T. 554. – C. 531-543.
272. Wang, Y. Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants / Y. Wang, H. Zhao, G. Zhao //Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – T. 164. – C. 396-406.
273. Thomas, N. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances / N. Thomas, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai //Journal of Hazardous Materials. – 2021. – T. 404. – C. 124082.
274. Das, A. Photo-catalyst for wastewater treatment: a review of modified Fenton, and their reaction kinetics / A. Das, M. K. Adak //Applied Surface Science Advances. – 2022. – T. 11. – C. 100282.
275. Griffing, M. Colorimetric determination of iron with nitroso-R-salt / M. Griffing, M. G. Mellon //Analytical Chemistry. – 1947. – T. 19. – №. 12. – C. 1014-1016.
276. Chen, F. Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂ / F. Chen, S. Xie, X. Huang, X. Qiu //Journal of Hazardous Materials. – 2017. – T. 322. – C. 152-162.
277. Shebanova, O. N. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe₂O₄): a new assignment for the vibrational spectrum / O. N. Shebanova, P. Lazor //Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – T. 174. – №. 2. – C. 424-430.
278. Dünwald, J. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy / J. Dünwald, A. Otto //Corrosion science. – 1989. – T. 29. – №. 9. – C. 1167-1176.
279. Magomedova A. Electrochemical Synthesis of Superparamagnetic Fe₃O₄ Nanoparticles for the Photo-Fenton oxidation of Rhodamine B / A. Magomedova, A. Isaev, F. Orudzhev, N. Alikhanov, R. Emirov, et al. //ChemistrySelect. – 2023. – T. 8. – №. 30. – C. e202301694.

280. Zheng, Y. Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles / Y. H. Zheng, Y. Cheng, F. Bao, Y. S. Wang //Materials research bulletin. – 2006. – T. 41. – №. 3. – C. 525-529.
281. Dai, H. Oxalate enhanced degradation of Orange II in heterogeneous UV-Fenton system catalyzed by Fe₃O₄@ γ-Fe₂O₃ composite / H. Dai, S. Xu, J. Chen, X. Miao, et al. //Chemosphere. – 2018. – T. 199. – C. 147-153.
282. Nguyen, M. D. Fe₃O₄ Nanoparticles: Structures, synthesis, magnetic properties, surface functionalization, and emerging applications / M. D. Nguyen //Applied Sciences. – 2021. – T. 11. – №. 23. – C. 11301.
283. He, Z. Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: mechanism and pathway / Z. He, C. Sun, S. Yang, Y. Ding, et al. //Journal of Hazardous Materials. – 2009. – T. 162. – №. 2-3. – C. 1477-1486.
284. Chen, F. Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst / F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka //International Journal of Photoenergy. – 2003. – T. 5. – C. 209-217.
285. Gao, L. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles / L. Gao //Nature nanotechnology. – 2007. – T. 2. – №. 9. – C. 577-583.
286. Zhuan, R. Enhanced mineralization of sulfamethoxazole by gamma radiation in the presence of Fe₃O₄ as Fenton-like catalyst / R. Zhuan, J. Wang //Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – T. 26. – C. 27712-27725.
287. Luo, W. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst / W. Luo, L. Zhu, N. Wang, H. Tang, et al //Environmental science & technology. – 2010. – T. 44. – №. 5. – C. 1786-1791.
288. Gong, Q. Core-shell structured Fe₃O₄@ GO@ MIL-100 (Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2, 4-dichlorophenol

degradation under visible light / Q. Gong, Y. Liu, Z. Dang //Journal of hazardous materials. – 2019. – T. 371. – C. 677-686.

289. Zhang, A. Ni-doped Fe₃O₄ nanoparticles coupled with SnS₂ nanosheets as 0D/2D heterogeneous catalyst for photo-Fenton reaction / A. Zhang, L. Zhu, Z. Nan //Materials Chemistry and Physics. – 2019. – T. 224. – C. 156-168.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает особую благодарность:

- своему научному руководителю к.х.н., доценту Исаеву Абдулгалиму Будаевичу и научному консультанту к.х.н., ведущему научному сотруднику Оруджеву Фариду Фахреддиновичу - за идеи, за направление и за то, что они не бросали меня в трудные моменты и не сомневались в моих способностях, даже когда я сама сомневалась в них;
- ведущему инженеру кафедры ФКСиН Эмирову Руслану Мурадовичу за помощь при получении образцов;
- коллективу НОЦ Нанотехнологии ДГУ за проведение анализов РФА, СЭМ, ДСК, КР;
- родным и близким, особенно дедушке – моему катализатору, без него я была бы потеряна в пространстве и времени;
- Российскому фонду фундаментальных исследований (РФФИ) – за финансовую поддержку исследований.